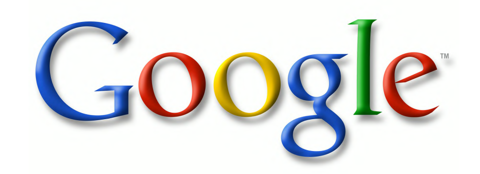
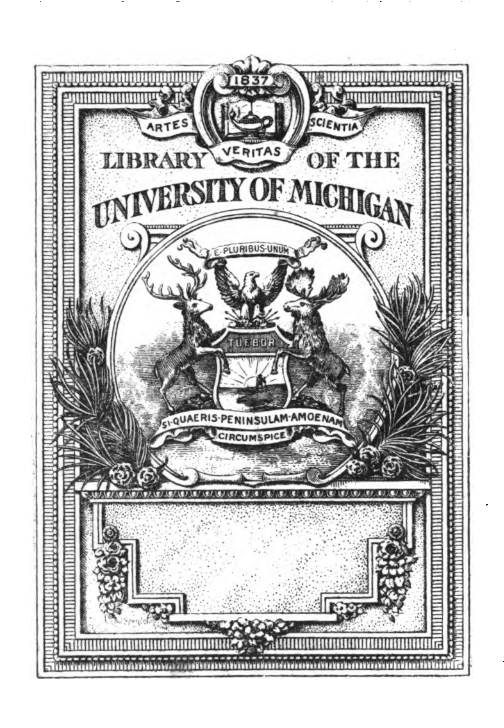

Google


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1849.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME VINGT-SEPTIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1849.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA THÉORIE ÉLECTROCHIMIQUE;

PAR M. BECQUEREL.

Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 28 mai 1849.

Lorsque les principes qui servent de bases à une théorie sont encore l'objet d'une controverse, et que de nouvelles découvertes répandent journellement des lumières sur leur nature, il est de bonne philosophie de les soumettre de temps à autre à une nouvelle discussion, pour savoir s'ils doivent être maintenus ou modifiés : tel est le but que je me suis proposé dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie sur les effets électriques produits dans les actions chimiques et dans le contact des corps en général, effets qui ont été invoqués, il y a peu d'années encore, par une des grandes illustrations scientifiques de l'Europe, pour démontrer l'état électrique des atomes avant et après leur combinaison, et, par suite,

l'identité des affinités avec les forces électriques. Cette question n'a point cessé de m'occuper depuis trente ans, sous le point de vue expérimental, et abstraction faite, par conséquent, de toute idée préconçue sur la nature des atomes, moyen le plus direct pour arriver à la vérité.

Je résumerai d'abord la théorie électrochimique, telle que je l'ai exposée en 1840 (*Traité expérimental de l'Électricité et du Magnétisme,* tome VI, page 333), afin que l'on puisse mieux suivre mes réponses aux objections qu'on y a faites.

L'action des particules hétérogènes les unes sur les autres, dans les actions chimiques, ainsi que celle des particules similaires dans l'agrégation, sont-elles dues aux forces électriques ou à des forces propres à la matière et dont la nature nous est inconnue? Telle est la question qui s'agite depuis plus de quarante ans entre les physiciens et les chimistes; question soulevée par Davy, développée par M. Berzelius, qui en a fait la base de sa *Théorie électrochimique,* exposée par Ampère sous un autre point de vue, combattue par plusieurs chimistes, et réduite à sa juste valeur par la discussion des faits.

Davy, dans sa *Lecture bakérienne* du 20 novembre 1806 (*Transactions philosophiques,* 1807), exposa ses vues sur les rapports qu'il supposait devoir exister entre les affinités et les forces électriques. Parmi les substances qui se combinent chimiquement, toutes celles dont les énergies électriques sont bien connues manifestent, dit-il, des états électriques opposés par leur contact mutuel, et en supposant une liberté parfaite dans le mouvement de leurs particules élémentaires, elles doivent s'attirer l'une l'autre en vertu de leurs pouvoirs électriques. *En supposant donc deux corps dont les molécules se trouvent dans un état électrique différent, et que ces états soient assez exaltés pour leur donner une force attractive supérieure au pouvoir de l'agrégation, il se forme une combinaison qui sera plus*

ou moins forte selon que les énergies seront plus ou moins parfaitement balancées, et le changement de propriétés correspondra proportionnellement. En même temps, il y a recomposition immédiate des deux électricités et dégagement de chaleur, qui en est le résultat.

M. Berzelius, qui a admis cette doctrine, a considéré l'électricité comme un fluide éthéré, d'une nature inconnue, répandu dans toute la nature, pénétrant tous les corps avec la même facilité que la lumière traverse une lame de verre, et se partageant, en certaines circonstances, en deux principes doués de propriétés diamétralement opposées, et n'ayant aucune analogie avec la matière, dont il n'est pas même une propriété, par cela même qu'il est transmissible d'un corps à un autre. Tout en reconnaissant l'indépendance entre l'électricité et la matière, il a admis néanmoins entre elles une relation intime. M. Berzelius a comparé ensuite les atomes à de petites piles électriques analogues aux tourmalines, qui acquièrent la polarité par la chaleur, en supposant, en outre, que les deux pôles n'avaient pas la même intensité; il a fait dépendre ainsi les combinaisons des atomes hétérogènes de l'action attractive des pôles de nom contraire, dont l'état électrique était exalté par la chaleur. Je reviendrai sur cette polarité.

Ampère a supposé que les atomes possédaient une électricité propre, dont l'espèce dépendait du rôle qu'ils jouaient dans les combinaisons, et qu'ils ne pouvaient perdre sans cesser d'exister; que cette électricité était dissimulée par une atmosphère d'électricité contraire, quand ils ne faisaient pas partie d'une combinaison; que l'hydrogène, les alcalis et les oxydes étaient électropositifs, l'oxygène et les acides électronégatifs.

Avant de discuter ces vues systématiques, je rappellerai les principaux faits servant à établir une dépendance entre les affinités, la force d'agrégation et les forces électriques. Quand on clive, avec des précautions convenables, un

cristal d'une substance conduisant mal l'électricité, chaque partie séparée emporte avec elle un excès d'électricité contraire provenant de la destruction de l'agrégation. En opérant dans l'obscurité, surtout avec des lames de mica, on aperçoit une faible lueur due à la recomposition de la plus grande partie des électricités dégagées.

Dans les mêmes circonstances, les corps conducteurs cristallisés ne donnent point d'électricités, parce que celles qui sont dégagées se recombinent immédiatement avant d'avoir acquis une tension suffisante pour produire de la lumière.

Dans le frottement, le dégagement d'électricité provient d'un dérangement dans la position d'équilibre des molécules; les surfaces dont les particules ont le plus de flexibilité, ont une tendance à prendre l'électricité négative, tandis que celles dont les parties se déplacent moins facilement prennent ordinairement l'électricité positive. Je dis ordinairement, parce qu'on ne peut ériger en loi générale ces résultats qui dépendent quelquefois de causes qui échappent à toutes les investigations. La pression produit des effets analogues, qui sont d'autant plus marqués que les surfaces ont adhéré davantage l'une à l'autre; et quand on les sépare, il se produit une espèce de clivage, et, par suite, des effets électriques analogues à ceux produits dans le clivage. On voit donc qu'en détruisant l'attraction moléculaire, il y a dégagement d'électricité; et, d'un autre côté, si un corps conducteur isolé est soumis à l'action par influence d'un corps électrisé, une portion excessivement faible de son électricité naturelle est décomposée, les deux électricités qui en proviennent se recombinent aussitôt qu'on enlève le corps électrisé. Cette action est d'autant plus énergique, que le premier est meilleur conducteur, que le dernier a une plus forte tension, et que les corps sont plus rapprochés, attendu que les attractions et répulsions électriques s'exercent en raison directe des quantités d'élec-

tricité, et en raison inverse du carré de la distance. En même temps, les forces qui unissent les molécules sont affaiblies, et d'autant plus que l'action par influence est plus grande : il arrive même des cas où elle a assez de puissance pour les séparer. L'action décomposante de la pile en est un exemple, et la foudre, quand elle frappe ces objets, nous en fournit un grand nombre. Les faits généraux que je viens de rappeler indiquent déjà des relations entre les forces chimiques et les forces électriques, relations qui prendront dans un instant plus d'extension, mais qui montrent déjà l'existence des deux électricités dans les interstices moléculaires des corps, ainsi que leur expulsion quand l'équilibre naturel des molécules est troublé par des actions mécaniques ou des actions par influence.

Cette quantité d'électricité, qui réside dans les espaces intersticiels, et qui est indispensable à la constitution des corps, est capable d'effrayer l'imagination, comme je le dirai dans un instant; elle peut servir à nous révéler le degré de force en vertu de laquelle les affinités retiennent au contact les atomes hétérogènes. Je passe aux rapports observés entre l'électricité et la chaleur : toutes les fois que la chaleur se propage dans un circuit métallique fermé, et qu'elle rencontre un obstacle qui s'oppose à sa libre propagation, il en résulte un dégagement d'électricité, qui est rendu sensible par la production d'un courant électrique, dont la direction indique que l'électricité positive franchit ordinairement l'obstacle. Il semblerait donc que la chaleur, quand elle ne se propage pas librement dans un corps, se décompose en deux éléments, l'électricité positive, l'électricité négative; du moins, s'il n'en est pas ainsi, les choses se passent comme telles.

Réciproquement, quand le fluide électrique circule dans un corps, s'il rencontre un obstacle sur son passage, il y a aussitôt production de chaleur, à l'endroit même où se trouve la résistance. Cette réciprocité d'effets électriques et

d'effets calorifiques pendant le mouvement de la chaleur et de l'électricité dans les corps, établit une dépendance mutuelle entre ces deux agents.

Mais comme la chaleur, en dilatant les corps, produit un commencement de clivage, et, par suite, un dégagement d'électricité, les deux électricités devenues libres, en se recombinant, si les corps sont mauvais conducteurs, donnent lieu à des effets lumineux qui ont de l'analogie avec la phosphorescence produite dans la même circonstance; ou bien, s'ils sont conducteurs, à des courants électriques, comme le bismuth, l'antimoine, le fer, etc., nous en fournissent des exemples.

Cette recomposition plus ou moins immédiate des deux électricités a lieu également quand on broie, dans un mortier d'agate, des corps cristallisés mauvais conducteurs, par la raison que les lamelles possédant, les unes l'électricité positive, les autres l'électricité négative, sont toujours en contact.

Dans quelques substances régulièrement cristallisées, telles que la tourmaline, la topaze, etc., la chaleur y détermine une distribution de l'électricité, comme dans les piles électriques; ces cristaux sont doués alors de la polarité, qui n'existe toutefois qu'autant que la température s'élève ou s'abaisse, car elle disparaît quand elle est stationnaire. Dans ce cas, l'effet électrique est le résultat de la dilatation ou de la contraction des molécules.

On ne saurait donc comparer les propriétés électriques des atomes à celles d'une tourmaline, attendu que, dans cette dernière, ces propriétés ne sont que passagères; tandis que, suivant les idées de M. Berzélius, elles seraient toujours exaltées par la chaleur dans les atomes, que la température fût stationnaire ou non stationnaire.

L'expérience nous apprend encore que la chaleur semble se propager dans les corps par une suite de décompositions et de recompositions de fluide naturel, qui s'opèrent de

telle sorte, que la particule qui s'échauffe la première prend à la source de la chaleur l'électricité positive et lui transmet l'électricité négative; cette particule se comporte, par rapport à celle qui la suit, comme la source de chaleur à l'égard de la première; ainsi de suite, jusqu'à ce que la température soit devenue la même dans toutes les parties du corps.

Or, comme la chaleur se propage dans les corps par voie de rayonnement de molécule à molécule, on est porté à croire que ce rayonnement s'opère également par une suite de décompositions et de recompositions de fluide naturel.

Enfin, les phénomènes thermo-électriques produits dans les circuits métalliques fermés nous indiquent également des rapports intimes entre la chaleur et l'électricité, auxquels concourent le pouvoir conducteur et la chaleur spécifique.

Davy est le premier, comme je l'ai déjà dit, qui ait émis l'opinion que la chaleur était formée de la réunion des deux électricités; il a essayé de le démontrer à l'aide de sa remarquable expérience sur la chaleur et la lumière produites dans le vide, par la décharge d'une très-forte pile entre deux cônes de charbon; mais comme, dans cette expérience, les deux électricités transportent avec elles des particules matérielles, on ignore jusqu'à quel point ces dernières n'interviennent point dans la production des effets calorifiques et lumineux. Il pourrait se faire effectivement que l'électricité imprimât, en raison de son excessive vitesse, un mouvement de vibration tel, à ces particules, que celles-ci devinssent aptes à émettre une quantité énorme de chaleur et de lumière. Au surplus, on ne doit jamais perdre de vue que l'électricité, quand elle passe d'un corps dans un autre, transporte toujours avec elle de la matière, et que lorsque le milieu intermédiaire ou les conducteurs ne peuvent lui en fournir, les effets calorifiques et lumineux

cessent de se manifester et l'électricité s'échappe à l'état de diffusion; c'est ce qui arrive dans le vide sur le mercure ou d'autres liquides qui ne sont pas sensiblement vaporisables.

Pour bien préciser les rapports existants entre la chaleur et l'électricité, je rapporterai les deux lois qui régissent le dégagement de la chaleur produit par le passage de l'électricité dans des fils de métal :

Première loi. — Quelle que soit la longueur d'un fil métallique, si son diamètre est constant et que la quantité d'électricité soit invariable, l'élévation de température est la même en un point quelconque.

Seconde loi. — La quantité de chaleur produite est en raison directe de la résistance à la conductibilité et proportionnelle au carré de la quantité d'électricité qui passe.

Ces deux lois établissent bien les rapports qui lient entre elles l'électricité, la chaleur et la matière. Je passe aux rapports qui existent entre les affinités et les forces électriques, rapports qui compléteront toutes les données sur lesquelles on doit s'appuyer pour établir une théorie électrochimique.

Lorsqu'un acide se combine avec un alcali, le premier rend libre de l'électricité positive, le second de l'électricité négative; ces deux électricités, à l'exception de la très-petite quantité que les appareils accusent, se recombinent immédiatement dans la liqueur pour reformer du fluide neutre. Or, comme, dans les mêmes circonstances, il y a production de chaleur, on a pensé que celle-ci devait avoir pour cause cette recomposition, laquelle, s'effectuant par l'intermédiaire des particules matérielles qui se trouvent sur le passage des deux électricités, donnait lieu à une infinité de courants partiels qui dégageaient d'autant plus de chaleur que l'action chimique était plus vive et les particules matérielles conduisaient moins bien l'électricité; ce n'est encore là, il faut le dire, qu'une hypothèse, mais

une hypothèse à laquelle M. Joule a cherché à donner quelque consistance en soutenant, à l'aide de quelques expériences, que la chaleur dégagée dans la combustion est produite par la résistance qu'éprouve l'électricité à passer de l'oxygène dans le corps combustible au moment de la combinaison.

Si la loi avancée par M. Joule se vérifiait dans toutes les actions chimiques, il serait prouvé que la chaleur dégagée dans la réaction de deux corps l'un sur l'autre est due à la résistance qu'éprouvent les deux électricités devenues libres à se recombiner en parcourant les particules matérielles qui se trouvent sur leur passage.

Dans l'oxydation d'un métal ou d'un autre corps, l'oxygène se comporte comme un acide, le métal ou l'autre corps comme un alcali.

En général, quand deux corps réagissent l'un sur l'autre, celui qui joue le rôle d'acide dégage de l'électricité positive, et celui qui se comporte comme alcali, de l'électricité négative.

Dans les décompositions, les effets électriques sont inverses, c'est-à-dire que l'acide dégage de l'électricité négative et l'alcali de l'électricité positive. On voit donc que les affinités et les forces électriques sont toujours concomitantes et dans une dépendance mutuelle. Dans les doubles décompositions, il n'y a aucun trouble dans l'équilibre des forces électriques, puisqu'il est impossible de recueillir les moindres traces d'électricité avec les appareils les plus délicats.

Une dissolution acide par rapport à l'eau se comporte comme un acide en se combinant avec un alcali ou un oxyde, et celle-ci comme un alcali. Une dissolution alcaline agit à l'égard de l'eau comme un alcali par rapport à un acide; ainsi, dans un cas l'eau se comporte comme un alcali, dans le second comme un acide.

Une dissolution neutre saturée agit comme un acide, à

l'égard de la même dissolution étendue; or, comme il n'y a pas de combinaison, on ne voit qu'un mouvement moléculaire qui puisse produire les effets électriques.

Les gaz, dans leur réaction sur l'eau, donnent lieu également à des effets électriques soumis aux mêmes lois. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre deux lames de platine en relation avec un multiplicateur, recouvertes l'une d'oxygène, l'autre d'hydrogène, et de les plonger simultanément dans l'eau. Il se manifeste aussitôt un courant dont la direction indique que la première prend à l'eau l'électricité positive, la seconde l'électricité négative; les effets sont encore les mêmes quand l'une des deux lames seulement est recouverte d'oxygène ou d'hydrogène.

Les phénomènes de combustion ne font pas exception à la règle générale.

On voit donc que les actions chimiques, de quelque nature qu'elles soient, produisent, à l'instant où elles s'exercent, des effets électriques soumis à des lois simples, contre lesquelles on a fait quelques objections qui ne sont nullement fondées, comme je le prouverai plus loin.

Je reviens à la théorie d'Ampère qui a été accueillie avec faveur à l'époque où elle parut, mais qui est loin de satisfaire aux exigences de la science. Les acides, ai-je déjà dit, sont des corps éminemment négatifs, entourés d'atmosphères d'électricité contraire, dont ils se débarrassent à l'instant où ils entrent en combinaison, pour la reprendre aux corps environnants quand la combinaison est détruite; d'où résultent, dans les deux cas, des effets électriques inverses : les alcalis donnent lieu à des effets opposés.

Cette hypothèse explique bien mieux que celle de M. Berzelius les effets électriques observés dans les actions chimiques, ainsi que la permanence du contact des atomes tant que dure la combinaison, puisque celle-ci est la conséquence de l'attraction réciproque des deux électricités

contraires propres aux atomes; mais il ne faut pas aller au delà. En effet, si les acides sont constamment électro-négatifs et les alcalis électropositifs, et que le contact des atomes dans la combinaison soit dû à l'action attractive des deux électricités contraires, pourquoi, comme on en a tant d'exemples, certains acides se comportent-ils comme des alcalis par rapport à d'autres acides, et deviennent-ils ainsi électropositifs en présence de ces derniers; pourquoi un alcali ou un oxyde agit-il également comme un acide relativement à un autre oxyde, de manière à devenir électro-négatif, d'électropositif qu'il était d'abord? Ampère, pour résoudre cette difficulté, a supposé que les atomes, indépendamment de leur électricité propre, possédaient encore, comme tous les autres corps, une certaine dose d'électricité naturelle, à la faveur de laquelle il se produisait des effets semblables à ceux que l'on observe quand on met en présence deux corps chargés très-inégalement de la même espèce d'électricité; dans ce cas, la répulsion se change en attraction. On peut encore résoudre la difficulté en adoptant la polarité électrique de M. Berzelius; mais aussi que de suppositions, que d'hypothèses pour arriver à expliquer des phénomènes qui dépendent probablement de causes très-simples! Mettons de côté ces théories pour nous en tenir à l'étude des faits et aux conséquences rigoureuses qui en découlent.

Les décompositions à l'aide de la pile jettent aussi quelque jour sur l'état électrique des atomes dans les combinaisons, puisqu'elles nous apprennent que les affinités sont détruites par les forces électriques, que l'action de celles-ci est définie et qu'une substance ne peut être transportée à l'un des pôles qu'autant qu'elle est combinée avec une autre substance ayant une tendance à se rendre à l'autre pôle; phénomènes qui indiquent que l'état électrique des atomes n'est que dissimulé dans les combinaisons, comme le pensait Ampère, ou bien qu'il est le résultat d'une action par

influence de la part de l'électricité en mouvement dans l'un comme dans l'autre cas; on voit que si les forces électriques ne constituent pas les affinités, ces deux espèces de forces ont néanmoins entre elles des rapports tels, que les secondes peuvent être affaiblies, détruites ou augmentées par les premières.

Cette propriété de l'électricité en mouvement de n'agir sur une substance en dissolution qu'autant qu'elle est combinée avec une autre substance ayant une tendance à se rendre à l'autre pôle, met en évidence le duélisme ou le mode de combinaison par antagonisme. Si ce mode de combinaison effectivement n'existait pas, comment se ferait-il que les décompositions électrochimiques de composés organiques ou non organiques présentassent toujours cette particularité de s'effectuer en deux parties distinctes, jouissant de propriétés opposées, et qui, réunies par l'effet des affinités ou des forces électriques, quand il n'y a pas eu formation de produits secondaires, rèproduisent ces mêmes composés? Si nous continuons à exposer les rapports qui lient ces deux espèces de forces, nous voyons que l'action chimique du courant est définie par cela même que les équivalents des corps sont associés à des quantités égales d'électricité, et que l'influence des masses se fait sentir sur la décomposition électrochimique, comme dans les actions chimiques ordinaires. Si l'on fait passer effectivement un courant électrique dans un mélange de deux solutions salines, suivant leurs proportions et l'intensité du courant, le sel dont les éléments sont réunis en vertu des moindres affinités, est décomposé en totalité ou en partie, tandis que l'autre sel ne l'est pas ou l'est en partie seulement.

Si l'on avait un moyen d'évaluer avec une grande exactitude la quantité d'électricité qui paraît associée aux atomes dans les combinaisons, laquelle est forcément égale à celle que doit mettre en mouvement la pile pour opérer leur séparation, on pourrait comparer entre elles les affi-

nités en ayant égard à la température, à l'influence des masses, etc.

Dans les considérations que je viens de présenter, j'ai dit qu'il n'y avait dégagement d'électricité dans le contact de deux corps que lorsqu'il y avait action chimique, différence de température, action mécanique ou moléculaire, d'où j'ai conclu, comme l'avait fait aussi anciennement M. de la Rive, que l'équilibre des forces électriques n'est troublé que lorsque la matière est mise en mouvement par une cause quelconque. On a objecté à cette règle générale les effets d'électricité statique qui ont lieu au contact de l'or et du platine. Mais ces effets, comme l'a démontré M. Edmond Becquerel, ne sont pas dus au simple contact de ces deux métaux; en effet, si l'on superpose l'un sur l'autre deux plateaux de condensateur, l'un de platine, l'autre d'or, puis qu'on les mette en communication au moyen d'un arc métallique, on obtient toujours une charge d'électricité; le platine est négatif et l'or positif. En substituant un plateau de zinc au plateau d'or, le platine est encore négatif; mais si, au lieu d'établir la communication avec un arc métallique, on la fait avec deux doigts mouillés, on a des effets inverses.

Suivant M. de la Rive, le platine, s'oxydant très-lentement, se trouve ainsi dans un état négatif. Il appuie son opinion à cet égard sur ce fait, que les effets électriques diminuent à mesure que l'on augmente la couche de vernis qui empêche l'air d'agir aussi fortement sur ce métal.

M. Edmond Becquerel a mis en évidence comme il suit l'action des gaz sur les surfaces métalliques.

Si l'on prend un condensateur formé de deux plateaux de platine, vernis sur les faces en regard seulement, et qu'après un séjour de quelque temps dans l'air on vienne à toucher chacun d'eux avec un doigt humide, il ne se produit aucun effet; mais si l'on enlève l'un des plateaux

et qu'on le plonge pendant quelques instants dans du gaz hydrogène, en le remettant en place et établissant la communication métallique, le condensateur prend une charge très-sensible; le plateau plongé dans le gaz hydrogène prend l'électricité positive, celui qui est resté dans l'air ou qui a été plongé dans l'oxygène prend l'électricité négative. Ces deux effets se manifestent pendant quelque temps.

En opérant avec un plateau d'or et un autre de platine, l'or, ayant pour les gaz un pouvoir conducteur moindre que le platine, se comporte comme le plateau de platine couvert d'hydrogène.

En recouvrant la surface non en contact de chaque plateau de vernis à la gomme laque, on arrive à une épaisseur telle, qu'en plongeant un des plateaux dans l'hydrogène, on cesse d'obtenir des effets électriques.

Quant aux résultats obtenus en mettant en contact métalliquement le plateau de platine et le plateau de zinc, ce dernier, ne se couvrant pas d'oxygène condensé, puisque la couche d'oyde formée s'y oppose, doit se comporter comme le platine plongé dans l'hydrogène et prendre en conséquence l'électricité positive. En établissant la communication avec les doigts mouillés, le zinc est alors oxydé et prend l'électricité négative.

Il reste à expliquer comment il se fait que lorsque deux plateaux en platine ont été plongés, l'un dans l'oxygène, l'autre dans l'hydrogène, ils prennent une charge d'électricité contraire. On y parvient en admettant, avec M. de la Rive, que l'oxygène tend sans cesse à oxyder le platine dans un cas, et l'hydrogène dans l'autre à réduire l'oxyde formé.

Cette manière de voir n'est pas en opposition avec les faits connus, puisque l'on sait qu'une action chimique infiniment petite produit des effets statiques appréciables. J'ai prouvé effectivement que l'oxydation d'une quantité d'hydrogène pouvant donner 1 milligramme d'eau dégage assez

d'électricité pour charger vingt mille fois une surface armée de 1 mètre de superficie et donnant des étincelles à une distance de 1 centimètre; ainsi 1 milligramme de platine en s'oxydant donnerait à peu près deux mille charges de même intensité. D'après un calcul très-simple, on en déduit que l'oxydation de $\frac{1}{10000}$ de milligramme de platine suffirait pour charger deux mille fois le condensateur. Rien ne s'oppose donc à ce que l'on attribue les effets électriques produits, quand la surface de platine a condensé l'oxygène, à l'oxydation de ce métal.

Les principes que je viens d'exposer sont ceux que j'ai constamment professés depuis que je m'occupe d'électro-chimie; les objections qu'on y a faites et les expériences à l'appui ne sauraient les modifier, comme on va le voir.

M. Berzelius, qui avait admis pendant longtemps les effets électriques produits dans les actions chimiques, comme on peut le voir dans la première édition de son *Traité de Chimie*, est revenu, dans la deuxième édition française, à la théorie de Volta, sans même admettre, comme Davy, l'intervention de l'action chimique dans la charge de la pile.

Ce changement de doctrine doit être attribué à deux causes : 1° à l'existence, suivant lui, de la force catalytique; 2° aux rapports qu'il suppose exister entre les effets de cette force et les effets électriques de contact; rapports tels, que le contact, en changeant l'état électrique des atomes, est capable de détruire, dans certaines circonstances, les combinaisons et d'en former de nouvelles; 3° à la théorie mathématique de Ohms, généralement adoptée en Allemagne, où l'on s'est plus occupé de vues systématiques sur les causes du dégagement de l'électricité que d'expériences ayant pour but de remonter aux causes du dégagement de l'électricité en général. Les physiciens qui ont fait une étude approfondie de cette question, ont rejeté la force électromotrice de Volta comme étant in-

suffisante pour expliquer les faits nombreux dont l'électrochimie s'est enrichie depuis trente ans.

Les idées de M. Berzelius sur la force catalytique se rattachant à celles qu'il a émises touchant les rapports qui lient les affinités aux forces électriques, j'en dirai deux mots.

La force catalytique est celle qui se manifeste au contact de certains corps avec d'autres corps et d'où résulte une action chimique. Tantôt des combinaisons sont détruites, tantôt il s'en forme d'autres, sans que les corps qui produisent ces effets éprouvent le moindre changement dans leur constitution.

Le platine en éponge exerce une action de ce genre à l'égard du mélange détonant (1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène). A l'instant où l'éponge est plongée dans le milieu gazeux, il y a dégagement de chaleur et de lumière et production d'eau. Cette même éponge, humectée d'alcool, détermine l'oxydation de ce dernier qui se change en acide acétique.

Il arrive quelquefois que les corps qui jouissent d'une semblable propriété sont eux-mêmes altérés ou détruits, comme le sucre qui se transforme, en présence du ferment, en alcool et en acide carbonique.

M. Berzelius admet que la force catalytique agit d'une manière plus générale dans les corps organisés et surtout dans les corps vivants, où l'on voit le même suc donner naissance à une multitude de produits dont on ne peut expliquer la formation à moins de supposer que les parties solides déterminent dans différents points des transformations différentes entre les parties constituantes du liquide qui circule dans les diverses parties du corps vivant.

L'existence de la force catalytique une fois admise, M. Berzelius lui a donné une origine, à laquelle on a assez ordinairement recours quand il s'agit d'expliquer les effets d'une force occulte. Il revint donc aux effets électriques

de contact dus à une force électromotrice qu'il avait abandonnée, du moins en grande partie, quand parurent mes premières recherches sur les phénomènes électriques produits dans les actions chimiques, lesquels furent sacrifiés à leur tour à la force catalytique. L'assimilation de la force catalytique à la force qui engendre les effets électriques de contact ne paraît pas possible, par la raison que cette dernière ne manifeste son action que lorsque les corps sont bons conducteurs de l'électricité, tandis que la première n'exige pas pour agir cette dernière condition. On sait effectivement que la pierre ponce, la porcelaine, le verre, etc., déterminent comme l'éponge de platine, quoique à une température plus élevée, la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène dans le mélange détonant.

M. Berzelius ayant écarté toute action moléculaire, comme cause des effets électriques de contact, a cherché à démontrer l'existence de la force électromotrice; malheureusement l'expérience qu'il a invoquée à l'appui de son opinion conduit à une conséquence favorable à la théorie électro-chimique, au lieu de lui être contraire. Une pile a été construite à cet effet avec un certain nombre de couples composés chacun d'un disque de zinc, d'un disque de cuivre et de deux dissolutions, dont l'une, celle dans laquelle plongeait le zinc, n'attaquait pas ce métal, et dont l'autre, au contraire, agissait fortement sur le cuivre. Cette disposition était adoptée pour prouver que si l'oxydation était la cause du dégagement de l'électricité, le cuivre devait être l'élément électropositif, et le zinc l'élément électronégatif, auquel cas les pôles seraient renversés. Pour remplir ces conditions, on fixe au disque de cuivre un long appendice recourbé, soudé par l'autre extrémité au bord du disque de zinc, de même dimension que l'autre. Les deux disques sont plongés horizontalement dans deux vases de verre d'égale hauteur, placés à côté l'un de l'autre. Les couples sont disposés de manière que le disque de zinc de

chaque couple métallique occupe la partie inférieure d'un vase, et le disque de cuivre la partie supérieure du vase contigu. Une solution de sulfate de zinc, bouillie sur de la limaille de zinc, pour la rendre aussi neutre que possible, est versée au fond de chaque vase, jusqu'à ce que le niveau se trouve à la moitié de la hauteur comprise entre les disques de zinc et de cuivre. Sur cette dissolution, on fait couler doucement de l'acide nitrique du commerce au moyen d'un entonnoir, en évitant de ne pas mêler les liquides, et en quantité suffisante pour recouvrir les disques de cuivre. Ces deux liquides sont en couches séparées; tant que le circuit est ouvert, le cuivre est fortement attaqué par l'acide nitrique, et il y a un dégagement abondant de gaz nitreux. Aussitôt que la communication est établie entre les deux extrémités de la pile, le cuivre cesse d'être attaqué par l'acide nitrique, il se dépose autour des lames de zinc un nuage d'oxyde de ce métal; le nitrate de cuivre, formé en premier lieu, est décomposé, et il se dépose du cuivre à l'état métallique sur la lame de même métal. Le courant électrique est énergique et dirigé du zinc au cuivre à travers les dissolutions. En interrompant le circuit, les premiers effets se reproduisent, c'est-à-dire que le cuivre est attaqué par l'acide nitrique. M. Berzelius a conclu de là que la combinaison chimique de l'oxygène avec le cuivre ne peut être la cause des effets électriques produits, puisque la combinaison cesse d'avoir lieu aussitôt que le circuit est formé, et que dès lors il faut attribuer les effets produits au contact du zinc et du cuivre.

Cette expérience, loin de renverser la théorie électro-chimique, comme l'a avancé M. Berzelius, est de nature, au contraire, à lui donner gain de cause. En effet, si l'on remplace les disques de cuivre et de zinc par des disques de platine ou d'or, qui ne sont point attaqués par les deux liquides, et qui ne produisent pas de force électromotrice, on a un courant dirigé dans le même sens, lequel est dû à

la réaction de l'acide nitrique sur le sulfate de zinc; pendant cette réaction, l'acide rend libre de l'électricité positive, la solution de sulfate de l'électricité négative. M. Berzelius a négligé cette réaction, dont les effets électriques sont prédominants. En opérant avec les lames de zinc et de cuivre, il y a donc deux courants dirigés en sens inverse, l'un provenant de la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, l'autre dû à l'action de l'acide nitrique sur le cuivre; la résultante est égale à la différence des deux courants.

Or j'ai prouvé anciennement que lorsque le cuivre est violemment attaqué par l'acide nitrique, liquide excellent conducteur, en raison de sa facile décomposition électrochimique, la plus grande partie des deux électricités dégagées se recombine au contact du métal et de l'acide, d'où il suit que le courant dû à la réaction des deux liquides l'emporte sur l'autre; le cuivre, devenant alors négatif, cesse d'être attaqué par l'acide nitrique. Les effets produits s'expliquent donc sans aucune difficulté dans la théorie électrochimique, tandis qu'ils ne sauraient l'être dans celle du contact. Il est donc prouvé par là que si l'on veut jeter les bases d'une théorie électrochimique, il faut au préalable analyser les effets électriques très-variés auxquels donnent lieu les actions chimiques et les actions moléculaires. En général, on néglige, dans l'appréciation des faits, de tenir compte des effets produits dans la réaction des dissolutions les unes sur les autres, et des recompositions de fluide naturel au contact, quand le liquide actif est meilleur conducteur que les autres parties liquides du circuit. Cette abstention est la cause de la plupart des erreurs où sont tombés les expérimentateurs.

Je reprends de nouveau la polarité électrique des atomes qui se rattache à la question.

M. Berzelius, dans la deuxième édition de son *Traité de Chimie*, a soutenu de nouveau la polarité électrique des

atomes, en s'appuyant sur quelques faits et les considérations que je vais indiquer.

Cette polarité, qu'il considère comme propre à la matière et peu appréciable dans les cas ordinaires, est rendue sensible, suivant lui, dans les corps indifférents, par le frottement, la chaleur, l'induction. De là, il infère que, puisqu'elle se manifeste dans les masses, elle doit exister également dans les dernières particules des corps.

Dans le contact, la polarité des atomes simples ou composés se trouve augmentée, soit parce qu'ils prennent de l'électricité contraire, les uns aux autres, soit parce que les électricités opposées se neutralisent. Cette hypothèse ne repose sur aucun fait tant soit peu probant, attendu, d'une part, que le contact ne dégage de l'électricité que lorsqu'il y a une action moléculaire; de l'autre, qu'on ne saurait assimiler la polarité électrique qui se manifeste dans le frottement de deux corps à celle que l'on supposerait devoir exister dans les atomes simples, deux ordres de faits essentiellement différents. D'autres difficultés que celles dont j'ai déjà parlé s'opposent à l'admission de la polarité électrique. M. Berzelius admet, par exemple, que les atomes ont une forme sphérique; mais s'il en était ainsi, où seraient donc placés ces pôles? Il a prévu la difficulté, mais il n'a pas cherché à la résoudre. Quant à l'accroissement de force qu'acquiert la polarité des atomes par la chaleur, et à son identité avec celle de la tourmaline, j'ai déja démontré que cette comparaison n'était point possible et qu'il fallait y renoncer. Les expériences suivantes que M. Berzelius a faites pour prouver que les atomes possèdent deux pôles de nom contraire, n'ayant pas la même intensité, conduisent à une conclusion opposée à la sienne. Quand on fait passer la vapeur de potassium enflammé, formée de potasse, oxyde fortement électropositif, entre deux petites sphères chargées d'électricité contraire, cette vapeur, suivant M. Berzelius, au lieu de s'écouler, est atti-

rée par la sphère chargée d'électricité négative et repoussée par l'autre; si le corps en combustion est du phosphore, la vapeur d'acide phosphorique est attirée au contraire par la sphère chargée d'électricité positive sur laquelle elle se dépose. De là, la conclusion que les plus petites particules de potasse et d'acide phosphorique doivent contenir, les premières un excès d'électricité positive, les secondes un excès d'électricité négative, et que, par conséquent, les atomes ont une électricité prépondérante. Mais il faut le dire, dans l'appréciation des faits, M. Berzelius ne s'est pas mis en garde contre les causes d'erreurs que l'on rencontre fréquemment dans les expériences de ce genre; pour le prouver, je vais indiquer les effets électriques produits quand on soumet les vapeurs en général à l'action d'un corps électrisé.

Lorsqu'on dégage, à peu de distance d'un conducteur chargé d'un fort excès d'électricité positive ou négative, de la fumée provenant de la combustion du phosphore, du soufre, de la résine, du potassium, et qu'on opère dans un vase de verre ou de métal non oxydable, il y a toujours attraction de la part du conducteur, laquelle est d'autant plus forte que le conducteur est plus électrisé. La fumée agit donc simplement comme un corps conducteur et nullement comme un corps possédant un excès d'électricité libre; mais si elle se trouve très-rapprochée du conducteur, elle est repoussée, quand elle reçoit de celui-ci plus d'électricité qu'il ne peut s'en écouler. De plus, quand la fumée est plus rapprochée d'un conducteur que de l'autre, étant attirée par le premier, elle semble repoussée par le dernier. On met encore en évidence, comme il suit, le non-état électrique de la fumée; on place au-dessus de la fumée un tube de verre, parfaitement sec et par conséquent bon isolant, la vapeur s'y condense. Si celle-ci était électrique, le tube le serait également; mais il n'en est rien, comme on le prouve en le présentant au petit disque électrisé de

l'électroscope de Coulomb. Les faits rapportés par M. Berzelius ne sont donc pas exacts.

Je crois avoir réfuté complétement, en m'appuyant sur des faits incontestables, les arguments qui ont été mis en avant pour démontrer la polarité électrique des atomes, et la différence dans l'intensité électrique de chaque pôle.

Je ne suivrai pas M. Berzelius dans les développements où il est entré pour mettre en évidence les conséquences qui découlent de sa théorie, attendu que les bases ne pouvant être admises, ces développements ne sauraient avoir aucun intérêt scientifique. Je me bornerai seulement à dire qu'il attribue une origine électrique à la chaleur et à la lumière, en les considérant comme étant le résultat du passage d'un courant électrique dans des conducteurs qui lui opposent de la résistance. Mais, si réellement la chaleur était formée de la réunion des deux électricités provenant de la polarité, celle-ci cesserait donc à l'instant où s'opérerait la combinaison, et alors comment les atomes pourraient-ils rester en contact? Il est impossible de répondre à cette objection quand on veut faire dépendre les affinités des forces électriques, si l'on n'admet pas l'état électrique permanent des atomes, avec des atmosphères électriques.

Plusieurs physiciens ont cherché comme M. Berzelius, dans ces derniers temps, à faire revivre la théorie de Volta; mais, comme ils n'ont point tenu compte, dans l'examen qu'ils ont fait des effets électriques de contact, des causes nombreuses qui concourent à leur production, et dont l'origine est chimique, calorifique ou mécanique, il s'ensuit que les conséquences qu'ils en ont déduites ne sauraient être admises.

Quand on veut analyser les effets électriques produits dans le contact des solides et des liquides, il faut prendre en considération :

1°. Le pouvoir conducteur des liquides pour l'électricité;

2°. Les effets thermo-électriques produits par l'échauffement des lames de métal plongées dans des liquides qui agissent sur elles;

3°. Les effets électriques dus à la réaction sur les liquides des corps étrangers adhérents aux surfaces des lames;

4°. Les effets électriques résultant de la réaction des dissolutions les unes sur les autres, et de la dissolution formée sur le liquide environnant; ainsi, quand une lame de cuivre est plongée dans de l'acide nitrique, aussitôt que l'action chimique est commencée, le métal prend un excès d'électricité négative, l'acide un excès d'électricité contraire. Le nitrate de cuivre, au fur et à mesure qu'il se forme, réagit sur l'acide nitrique qui l'environne de toutes parts, d'où résultent des effets électriques tels, qu'en fermant le circuit avec une lame ou un fil de platine, on a deux courants dirigés dans le même sens, attendu que l'acide prend l'électricité positive dans son contact avec la solution de nitrate de cuivre, au fur et à mesure qu'elle se forme, et que ce même acide rend libre cette même électricité dans sa réaction sur le métal.

Si l'on néglige, dans l'interprétation des phénomènes, quelques-uns des effets que je viens d'indiquer, on court le risque de ne pas remonter à leur véritable origine. Je vais en citer plusieurs exemples. M. Matteucci (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVI, page 257) a cherché à prouver, en s'appuyant sur les expériences suivantes, que l'on n'avait pas envisagé jusqu'ici sous leur véritable point de vue les phénomènes électriques produits dans les actions chimiques.

Première expérience. — Soit un vase d'argile poreux rempli d'une solution de potasse, et plongeant dans une solution saturée de sulfate de cuivre. Dans la première, se trouvait une lame de zinc amalgamé, et, dans la seconde, une lame de platine; on avait ainsi un couple à courant constant. Les deux lames furent mises en relation avec un

galvanomètre, par l'intermédiaire de fils métalliques; l'aiguille aimantée fut déviée d'un certain nombre de degrés. En faisant arriver un courant de chlore, de brome ou d'iode dans la solution de potasse, où se trouvait la lame de zinc amalgamé, afin que celle-ci fût plus fortement attaquée, on n'obtenait aucune trace de cuivre réduit sur le platine, ou, s'il s'en déposait, la quantité n'était nullement équivalente à celle du métal dissous par le chlore, le brome ou l'iode. M. Matteucci en a conclu que, dans la réaction de l'un de ces trois corps sur le zinc, il ne se dégageait point d'électricité. Je ferai remarquer que l'un de ces trois corps devait se combiner de préférence avec la potasse plutôt qu'avec le zinc, en vertu de plus fortes affinités. Ainsi le zinc ne devait pas être attaqué plus fortement dans le second cas que dans le premier; le pouvoir conducteur du liquide devait seulement être un peu modifié. Il n'y avait donc pas de motifs pour que les effets électriques fussent changés sensiblement. En substituant à la solution alcaline une solution de sel neutre, M. Matteucci a trouvé qu'il en était encore de même. Pour en donner l'explication, il est nécessaire d'analyser le phénomène; on verra en même temps pour quel motif la réaction d'un corps simple sur le zinc ne donne pas lieu, dans ce cas-ci, à un dégagement d'électricité appréciable.

Deuxième expérience. — Prenons un couple formé de deux lames de cuivre et de zinc amalgamé, plongeant, la lame de cuivre dans une capsule remplie d'une solution de sulfate de ce métal, et celle de zinc dans une solution de nitrate de potasse, les deux capsules étant mises en communication au moyen d'un tube rempli de la même solution de nitrate de potasse, et les deux lames avec un multiplicateur. Il y a aussitôt production de deux courants, l'un dû à la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, qu'on rend sensible en opérant avec deux lames de platine, et qui est dirigé du nitrate au sulfate; l'autre provenant de l'oxy-

dation du zinc, et allant du métal au liquide dans lequel il plonge, courant cheminant, par conséquent, dans le même sens que le premier.

La quantité de cuivre réduit ne peut être équivalente à celle du zinc consommé, qu'autant que l'électricité dégagée dans l'oxydation du zinc est transformée, en totalité, en courant. Or cela n'a lieu que dans le cas seulement où le zinc n'est attaqué que lorsque le circuit est fermé; il ne l'est alors qu'aux dépens de l'oxygène et de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre. L'action électrochimique doit être alors en proportion définie. Mais si le zinc est attaqué quand le circuit est ouvert, une portion des électricités dégagées reforment du fluide neutre dans la solution de nitrate aux points mêmes où le dégagement a eu lieu, et alors la décomposition ne saurait avoir lieu en proportion définie. J'en citerai un exemple : lorsque l'on plonge un couple zinc amalgamé et cuivre dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, il ne se dégage de l'hydrogène que sur la lame de cuivre; mais si l'on augmente la quantité d'acide, le dégagement de gaz a lieu non-seulement sur cette lame, mais encore sur la surface de la lame de zinc amalgamé, et, dans ce cas, les quantités de zinc consommé et d'hydrogène dégagé sur le cuivre ne sont point en rapport atomique. Toute l'électricité dégagée n'est pas transformée en courant, parce qu'il y a reformation de fluide naturel autour de la lame de zinc. Il se produit un effet de ce genre, quand on fait arriver du chlore seulement sur le zinc.

En faisant arriver du chlore sur le zinc, dans la deuxième expérience, il se produit un effet dont l'expérience suivante donnera l'explication.

Troisième expérience. — Au lieu d'opérer comme précédemment, on prend un vase partagé en deux compartiments au moyen d'une membrane, et on les remplit l'un et l'autre d'eau distillée. Dans l'un on plonge une lame de cuivre, dans l'autre une lame de platine, les deux lames

étant en communication avec un galvanomètre. L'aiguille aimantée est déviée d'un petit nombre de degrés, en vertu d'un courant allant du cuivre au platine à travers le liquide, courant dû à la très-faible réaction de l'eau sur le cuivre. Si l'on fait arriver du chlore sur la lame de cuivre, l'aiguille aimantée revient à zéro, et quelquefois est déviée au delà : le cuivre est alors assez fortement attaqué.

On enlève les liquides, et on les remplace par de l'eau; puis on replonge dedans les lames, après les avoir lavées dans de l'eau distillée, et l'on fait arriver cette fois du chlore sur la lame de platine. L'aiguille aimantée est alors déviée en sens inverse, en vertu d'une force électrodynamique dont l'intensité est cinq fois plus grande. Avec une couple fer ou étain et platine, les résultats sont encore les mêmes. La présence du chlore dans l'eau où se trouve le platine produit donc un courant énergique en sens inverse; avec le brome et l'iode, il en est encore de même. Si l'on se borne à prendre en considération l'action chimique de l'eau ou de l'eau chlorée sur le cuivre, on en tire, avec M. Matteucci, les conséquences suivantes :

1°. L'action chimique qui a lieu dans la combinaison des métaux avec les métalloïdes ne dégage point d'électricité;

2°. Il n'y a de dégagement d'électricité que lorsque l'action chimique a lieu entre un métal et un des éléments d'une combinaison à l'état liquide, qui est décomposée par cette action.

Mais si l'on analyse complétement ce phénomène, en substituant aux lames de cuivre et de platine deux lames de platine, on trouve que ces conséquences ne sont plus admissibles. En effet :

Quatrième expérience. — Soient A et B deux capsules de porcelaine remplies d'une dissolution de nitrate de potasse, en communication au moyen d'un tube de verre recourbé contenant la même dissolution. Dans A plonge une lame de zinc amalgamé, dans B une lame de platine, l'une

et l'autre en communication avec un multiplicateur. Voici les effets qu'on observe :

Déviation de l'aiguille aimantée, 35 degrés, en vertu d'un courant allant du zinc au platine, à travers la dissolution.

L'addition dans A d'une solution de nitrate de potasse iodurée donne également une déviation de 35 degrés.

En versant, au contraire, la dissolution iodurée dans B, la déviation est de 50 degrés.

En mettant de la dissolution iodurée dans A et dans B, la déviation est de 60 degrés.

Si l'on opère avec deux lames de platine, on a deux courants en sens inverse, selon que la dissolution iodurée est placée en A ou en B. Il est bien démontré par là que le contact de l'eau avec l'eau iodurée donne lieu à un courant qui va de celle-ci à l'autre.

Cette expérience a été répétée à diverses reprises, et les résultats ont toujours été les mêmes.

Il est donc bien démontré que, dans l'expérience de M. Matteucci, il y a production de deux courants, dont on doit tenir compte dans l'interprétation des effets produits. L'un est dû à la réaction des deux liquides l'un sur l'autre, et l'autre à celle du cuivre sur le liquide avec lequel il est en contact.

Cinquième expérience. — Dans l'expérience suivante, j'ai voulu montrer, contrairement à la déduction de M. Matteucci, que le courant augmente d'intensité quand le couple zinc amalgamé et cuivre plonge dans une dissolution de potasse iodurée ou chlorée, toutes choses égales d'ailleurs.

Soient deux couples, AB, A'B', disposés chacun comme dans l'expérience précédente, et dans une telle dépendance l'un par rapport à l'autre, que le cuivre C de l'un soit mis en communication avec le cuivre C' de l'autre, et les deux zincs, ZZ', avec les deux extrémités du fil du multiplicateur. Les capsules A, B, A', B', ainsi que les tubes communicants, sont remplis d'une dissolution de nitrate de

potasse. Ces deux courants étant égaux, et dirigés en sens inverse, se détruisent, et l'aiguille aimantée n'est pas déviée.

On a versé de la dissolution de nitrate de potasse renfermant du chlore dans A' et B', le courant provenant de ce couple l'a emporté sur le courant de l'autre; d'où il suit que la réaction de la dissolution chlorée sur le zinc amalgamé a augmenté l'intensité du courant.

Déviation de l'aiguille aimantée lorsque l'un des couples fonctionnait seul, 75 degrés.

Quand les deux couples fonctionnaient ensemble, déviation o.

Déviation, en versant une petite quantité de solution chlorée dans A' et B', 81 degrés.

On voit par là que le couple zinc-cuivre, fonctionnant avec la dissolution chlorée, donne, à conductibilité égale, un courant beaucoup plus énergique qu'avec la dissolution simple; ce qui montre que la dissolution chlorée, attaquant plus fortement le cuivre que la dissolution simple, produit en même temps un courant plus énergique.

Rien n'est donc plus simple que d'expliquer dans la théorie électrochimique les faits observés par M. Matteucci, sans qu'il soit nécessaire pour cela de modifier les bases sur lesquelles elle repose. En effet, dans la troisième expérience, où le cuivre et le platine plongent dans l'eau distillée, on n'a qu'un faible courant dû à l'oxydation du cuivre, et allant de ce métal à l'eau. En faisant arriver du chlore sur le cuivre, ce dernier est plus attaqué, sans aucun doute, qu'il ne l'était quand il plongeait dans l'eau seulement; mais il se manifeste en même temps un autre courant en sens inverse du premier, dû à la réaction de la solution chlorée sur celle qui ne l'est pas : il n'est donc pas étonnant que l'aiguille aimantée rétrograde, revienne à zéro et aille même quelquefois au delà.

En mettant, au contraire, la solution chlorée en contact avec la lame de platine, les deux courants cheminant dans

le même sens, leur action sur l'aiguille aimantée s'ajoute, et la déviation devient alors plus considérable.

On ne peut donc admettre les conclusions auxquelles M. Matteucci est parvenu, savoir, qu'il n'y a dégagement d'électricité dans une action chimique, que lorsque cette action a lieu entre un métal et un des éléments de la solution dans laquelle il est plongé. Mais s'il en était toujours ainsi, comment expliquerait-on le dégagement considérable d'électricité qui a lieu dans la réaction d'une solution acide sur une solution alcaline? Dans cette réaction, il n'y a qu'une simple combinaison; dès lors on ne peut invoquer une action secondaire comme cause des effets électriques.

Les développements dans lesquels je vais entrer relativement aux effets électriques produits dans la combustion et dans certaines décompositions à l'aide de la chaleur, viennent corroborer les principes que je viens d'exposer, et qui ne sont que l'expression des faits à l'interprétation desquels je fais concourir toutes les causes qui interviennent dans leur production.

Les effets électriques qui se manifestent dans la combustion ont été observés depuis plus de vingt ans, et sont analogues à ceux qui ont lieu dans les actions chimiques en général. M. Matteucci a cru devoir recommencer les expériences qui avaient déjà été faites dans le but de vérifier si les effets observés précédemment étaient exacts. Il a examiné successivement ce qui se passait dans la combustion de l'hydrogène et du carbone, dans l'oxydation du fer et du zinc, dans la combinaison du cuivre, de l'étain, de l'antimoine et du zinc avec le chlore; enfin dans la décomposition, par la chaleur, des oxydes d'or, d'argent, etc. Les résultats auxquels il est parvenu l'ont conduit également à admettre que la combinaison d'un corps simple avec un corps simple ne dégage jamais d'électricité. Cette conclusion n'est pas admissible non plus dans les cas que je viens de citer.

Davy avait déjà avancé qu'il n'y avait point d'électricité

rendue libre dans la combustion du charbon, du fer, etc., ainsi que dans la décomposition par la chaleur des oxydes d'or et d'argent. Cela est vrai, en opérant comme il l'a fait, et toutes les fois qu'un des éléments qui doit entrer dans une combinaison ou cesse d'en faire partie n'est pas conducteur de l'électricité, comme l'oxygène et l'hydrogène très-secs. Analysons les phénomènes :

Un jet de gaz hydrogène, sortant d'un tube de verre et qu'on enflamme, électrise négativement une petite spirale en platine placée au centre, là où la flamme n'est pas encore en contact avec l'air, et positivement quand elle entoure seulement la flamme. Ces effets ont été attribués jusqu'ici à la combustion de l'hydrogène. Ce gaz, en se combinant avec l'oxygène de l'air, forme de la vapeur d'eau qui emporte avec elle l'électricité positive dégagée par l'oxygène, tandis que l'hydrogène fournit, à l'aide des premières portions d'eau formée, l'électricité négative résultante de la combinaison.

M. Matteucci ne voit dans ce phénomène que des effets semblables à ceux que l'on observe dans la pile à gaz de Grove, dont chaque élément fonctionne en vertu d'effets électriques produits dans la réaction sur l'eau de l'oxygène et de l'hydrogène adhérant à deux lames de platine. Dans le premier cas, ces deux gaz sont séparés par de la vapeur; dans le second, par de l'eau à l'état liquide. Cette explication peut être admise; mais on interprète parfaitement les faits en s'appuyant sur les principes généraux qui régissent les phénomènes électriques produits dans les actions chimiques, et avec d'autant plus de raison, comme je le démontrerai plus loin, que les corps mauvais conducteurs de l'électricité deviennent conducteurs quand ils se trouvent, dans un grand état de division, en présence de l'eau.

M. Matteucci a trouvé qu'en opérant avec des spirales de fer, de cuivre, de laiton, ou de tout autre métal que le platine, on n'avait aucun signe d'électricité, ou seulement

des traces d'électricité négative, en chauffant suffisamment, et que si l'on voulait avoir des effets plus marqués, il fallait placer près de la spirale, à une distance de 2 à 3 centimètres, une autre spirale métallique en communication avec le sol. Ici l'effet est complexe, puisqu'il y a deux actions chimiques, combustion de l'hydrogène et oxydation du métal. Dans la combustion, l'oxygène est positif, l'hydrogène est négatif; dans l'oxydation, le métal est négatif, l'oxygène également positif : or, si la spirale se trouve dans la flamme extérieure, elle pourrait être nulle, à moins qu'on n'enlevât, avec une autre spirale placée à peu de distance de la flamme, à l'oxygène ou à l'air son excès d'électricité positive, qui tend sans cesse à neutraliser l'électricité négative du métal, et qui résulte de l'oxydation.

Dans la combustion du charbon, on opère ordinairement comme il suit : on prend un cylindre de charbon d'un assez gros diamètre que l'on place verticalement à quelques centimètres au-dessous du plateau inférieur du condensateur. Après avoir fait communiquer le charbon avec le sol, on l'allume à sa partie supérieure; une colonne de gaz acide carbonique s'élève aussitôt, et transmet au plateau inférieur un excès d'électricité positive. Si l'on veut recueillir l'électricité négative du charbon, on le pose, par sa base, sur le plateau supérieur, et l'on soutient le feu par un léger courant d'air, afin d'enlever plus promptement le gaz acide carbonique chargé d'électricité positive. Tel est le mode d'expérimentation indiqué par M. Pouillet.

M. Matteucci, qui a répété et varié cette expérience, n'a trouvé aucun signe d'électricité en assujettissant, comme l'avait fait Davy, le petit cylindre de charbon à un fil de platine en communication avec l'un des plateaux d'un condensateur, et plongeant le charbon allumé dans un flacon rempli de gaz oxygène. Ce résultat négatif pouvait être prévu : lorsque l'oxygène, corps mauvais conducteur, se combine avec un corps quelconque, hors de la présence

de l'eau, il est impossible de recueillir de l'électricité avec un condensateur, et lors même qu'il s'en dégagerait, le gaz acide carbonique restant constamment en contact avec le charbon, il y a recomposition immédiate des deux électricités dégagées. C'est pour éviter cette recomposition que, dans l'expérience de M. Pouillet, on insuffle continuellement de l'air sur le charbon pour aviver le feu et chasser le gaz acide carbonique.

M. Matteucci interprète, comme il suit, les effets produits dans l'expérience de M. Pouillet : dans le charbon ordinaire, il y a toujours de l'hydrogène qui brûle avec le charbon, d'où résulte de l'eau et du gaz acide carbonique; le charbon, en brûlant, décompose cette eau. Suivant cette manière de voir, le charbon se trouve dans le cas du creuset en fer ou du potassium sur lequel on jette de l'eau. Cette interprétation est justifiée, suivant lui, par l'absence d'électricité quand le charbon brûle dans l'oxygène pur. J'ai déjà dit pour quel motif il n'y avait point de dégagement d'électricité dans cette circonstance, je n'y reviendrai pas.

On ne saurait donc admettre qu'il n'y a jamais de signe de tension électrique, ni de production de courant dans la combinaison de deux molécules élémentaires hétérogènes, ni dans la séparation de ces mêmes molécules, quand elles sont combinées, et que ces signes n'apparaissent que lorsque l'action chimique a lieu entre une molécule élémentaire et un composé de deux autres molécules hétérogènes. En envisageant ainsi la question, on restreint singulièrement les phénomènes électriques qui se manifestent dans les actions chimiques, lesquels sont soumis à des lois simples qu'on ne saurait méconnaître.

Il est reconnu depuis longtemps qu'il n'y a jamais d'effets électriques dans le contact de deux corps qui réagissent chimiquement l'un sur l'autre ou dont l'un est attaqué par un agent extérieur, lorsque ces deux corps ou l'un d'eux seulement est mauvais conducteur, à l'exception tou-

tefois du cas où l'un de ces corps est à l'état de vapeur et se trouve en présence de l'eau liquide ou en vapeur.

L'expérience a prouvé, d'un autre côté, que les parties élémentaires de tous les corps possèdent la faculté conductrice, puisque, dans les décompositions électrochimiques, les gaz, le soufre, le carbone, l'iode, etc., corps mauvais conducteurs, se déposent, les uns au pôle positif, les autres au pôle négatif; dépôt qui ne peut s'effectuer qu'autant que leurs molécules élémentaires, en présence de l'eau, sont conductrices de l'électricité.

L'état moléculaire, du reste, exerce une telle influence sur la faculté conductrice, qu'il existe des corps, tels que le sulfure d'argent, l'eau, etc., qui, n'étant pas conducteurs à l'état solide, le deviennent à l'état liquide. Les corps conducteurs, en général, perdent peu à peu cette faculté en élevant la température, et quand ils sont à l'état de vapeur ils ne livrent plus passage à l'électricité que lorsque le courant a une très-grande intensité.

Il est possible cependant d'observer les effets qui ont lieu dans le contact des liquides et des corps mauvais conducteurs, en prenant ces derniers dans un grand état de division et quand on se rappelle qu'un gaz mauvais conducteur, tel que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, adhérant à une lame d'or ou de platine en communication avec l'un des bouts du fil d'un multiplicateur, donne des effets électrodynamiques quand on la plonge dans de l'eau distillée et qu'on ferme le circuit avec une autre lame semblable fixée à l'autre bout du fil, mais chauffée préalablement au rouge pour chasser les gaz qui pourraient adhérer à la surface. Ces effets sont dus à la réaction du gaz sur l'eau. Avec l'oxygène, le courant va de l'eau au gaz; avec l'hydrogène, il est dirigé en sens contraire. Ce courant ne peut provenir que de la réaction du gaz sur l'eau, seule cause que l'on puisse invoquer.

Si, au lieu de faire adhérer des gaz sur ces lames, on y dépose des poussières excessivement ténues de substances

non conductrices, on obtient des effets analogues, quelle que soit la nature de ces substances, en prenant toutefois des précautions convenables pour se mettre en garde contre les effets complexes provenant de la présence des gaz sur les poussières; précautions qui consistent à maintenir constamment ces poussières dans de l'eau ou dans la dissolution avec laquelle on veut opérer, après avoir porté la température jusqu'à l'ébullition.

Voici les résultats obtenus :

Lorsque deux lames de platine, dont les surfaces sont dépourvues de corps étrangers et qui sont en relation avec un multiplicateur, sont plongées simultanément dans une capsule remplie d'eau distillée, l'équilibre des forces électriques ne saurait être troublé, puisque tout est semblable de part et d'autre; mais si l'on retire l'une de ces lames de l'eau, qu'on la fasse rougir fortement à la flamme d'une lampe à alcool, puis qu'on la replonge, après son entier refroidissement, dans l'eau, il en résulte toujours un courant électrique très-faible, et qui fait dévier l'aiguille aimantée, par première impulsion, de 5, 10, 15 degrés, suivant la sensibilité de l'appareil, et dans un sens tel, que la lame nouvellement immergée prend l'électricité positive.

Deux causes peuvent être invoquées pour expliquer la production de ce courant : 1° l'action capillaire qui s'exerce au contact des solides et des liquides; 2° la réaction sur l'eau de la petite couche d'air qui se dépose sur la surface de la lame pendant le refroidissement. Ces deux actions étant simultanées, il est difficile de faire la part de chacune d'elles, si elles n'ont qu'une durée instantanée; mais si le courant persiste, on est certain qu'il est dû à la réaction sur l'eau de la couche d'air adhérente à la lame de platine. Il est facile alors d'en tenir compte dans les expériences, puisque l'on peut en mesurer les effets et les déduire de ceux qui sont dus à la présence des poussières qu'on y dépose ultérieurement.

Bien qu'on n'ait aucun moyen précis pour mesurer les

effets en question, néanmoins les différences observées suffisent pour mettre en évidence les causes qui interviennent dans la production des phénomènes. Les expériences suivantes ne laisseront aucun doute à cet égard.

Première expérience. — On a pris deux lames de platine en relation avec un multiplicateur à fil long d'une très-grande sensibilité, lesquelles, étant plongées dans de l'eau distillée, ne donnaient lieu à aucun courant. On a retiré l'une d'elles, et on l'a frottée entre deux morceaux de soufre, préalablement lavés avec de l'eau distillée, en évitant de la toucher avec les doigts, après quoi on l'a replongée dans l'eau distillé; l'aiguille aimantée a été projetée de 5 à 10 degrés. Le sens du courant était tel, que la lame sur laquelle étaient déposées des parcelles de soufre prenait au liquide l'électricité négative. Le courant cheminait donc dans un sens opposé à celui qui aurait été produit, si la lame eût été recouverte d'une couche d'air.

En frottant la lame, retirée et lavée dans une capsule renfermant de l'eau distillée, entre deux cristaux de spath d'Islande préalablement lavés, et replongeant la lame dans de l'eau distillée, on obtenait un courant dont le sens indiquait que le carbonate de chaux avait pris à l'eau l'électricité négative, effet dû sans doute à la réaction du carbonate de chaux sur la petite quantité d'acide carbonique contenu dans l'eau; la silice, à l'égard de l'eau, est négative, etc.

On opère plus avantageusement en substituant à l'eau distillée une solution saturée de nitrate de potasse, dans laquelle les deux lames de platine ou d'or plongent constamment, afin d'empêcher les gaz qui se trouvent dans l'air d'y adhérer. Quand on veut déposer sur l'une de ces lames des poussières, on la retire de la solution, et on la plonge dans la même solution dont on a rempli un petit mortier d'agate, puis on projette dessus les poussières qu'on presse fortement sur la surface avec le petit pilon, pour en faire adhérer le plus possible.

Voici les résultats obtenus en soumettant à l'expérience un certain nombre de substances réduites en poussière.

La solution est positive avec les poussières suivantes.	La solution est négative avec les poussières suivantes.
Le minium;	Le tritoxyde de plomb (tr.-fort);
Le protoxyde de cuivre;	Le peroxyde de fer (très-fort);
Le protoxyde d'étain;	L'oxyde d'argent;
L'oxyde de zinc;	Le deutoxyde d'étain;
La silice;	Le deutoxyde noir de cuivre.
Le sulfure rouge de mercure;	
Le sulfure d'argent;	
L'alumine.	

On voit, par ces résultats, qu'en général les oxydes qui renferment le maximum d'oxygène prennent un excès d'électricité positive dans leur contact avec l'eau d'une solution de sel neutre, et que les protoxydes, la silice, l'alumine, etc., prennent, au contraire, l'électricité négative.

On se demande maintenant quelle action moléculaire a lieu au contact de l'eau et des parties ténues des corps mauvais conducteurs. Il est à présumer que l'hydratation, quoique ayant lieu à un degré excessivement faible, doit exercer une influence sur la production du phénomène, puisqu'il résulte effectivement de mes expériences et de celles de M. Faraday, comme je l'ai déjà dit, que l'oxydation d'une quantité d'hydrogène pouvant donner 1 milligramme d'eau, dégage assez d'électricité pour charger vingt mille fois une surface armée de 1 mètre de superficie à un degré tel, que les étincelles résultant de la décharge éclatent à 1 centimètre de distance.

Or, les tritoxydes de plomb et de fer, pour s'hydrater, devant perdre de l'oxygène, doivent dégager de l'électricité positive, attendu que l'effet électrique, dans la décomposition, est de signe contraire à celui qui est produit dans la combinaison; il n'est donc pas étonnant que l'expérience ait accusé ce résultat.

Quant au quartz en poussière, doit-on dire aussi qu'il y a un commencement d'hydratation? La question est du même ordre; la réponse doit être la même. En résumé, il n'y a aucune raison, tant soit peu valable, pour modifier les lois qui régissent les phénomènes électriques produits dans les actions chimiques et dans les actions moléculaires, lesquelles servent de bases à la théorie électrochimique, telle que je l'ai exposée dans mon *Traité expérimental de l'Électricité et du Magnétisme*, et, plus récemment, dans mon *Traité de Physique appliquée à l'Histoire naturelle*, lois que j'ai rappelées dans le courant de ce Mémoire. Aucune expérience directe n'autorise non plus à admettre que les atomes ont un état électrique préexistant à l'action chimique, et encore moins que cet état électrique consiste en une polarité en vertu de laquelle s'effectuent les combinaisons, et qui est telle, que les deux pôles n'ont pas la même intensité. Si l'on ne veut pas accumuler hypothèse sur hypothèse pour tâcher de démontrer l'identité des forces électriques et des affinités, et si l'on s'en tient à l'expérience, on doit se borner à dire qu'à l'instant où les affinités exercent leur action, il y a un dégagement d'électricité qui semble indiquer que les atomes simples ou composés, à l'instant où ils entrent en combinaison, semblent se constituer dans deux états électriques différents, lesquels persistent tant que dure la combinaison, et qui disparaissent quand celle-ci cesse d'exister.

NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR L'ARC VOLTAIQUE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Je me suis proposé d'étudier les phénomènes calorifiques et lumineux, et le transport de matière de l'arc voltaïque, en opérant dans un cas où cet arc peut persister aussi longtemps qu'on veut. Tous les physiciens connais-

sent maintenant un appareil dont la construction a été, à ce qu'il paraît, imaginée d'abord en Allemagne, et appliquée à l'usage médical. Cet appareil consiste dans une spirale à fil fin et très-long, enveloppée autour d'un faisceau de fil de fer, et mise en communication avec quelques éléments de Bunsen ou de Grove. Il y a, dans le circuit, une disposition ingénieuse, destinée à fermer et à ouvrir le circuit de lui-même; c'est encore un petit électro-aimant, dont l'ancre est attachée à une espèce de levier, fait avec une lame fixée à une de ses extrémités, et doué d'une certaine élasticité. Les communications sont établies de manière qu'en touchant la lame avec une tige métallique qui se meut avec une vis, le circuit est établi : dans le moment, l'ancre est attirée par l'électro-aimant, ce qui fait que la tige et la lame ne se touchent plus; le circuit est interrompu, et l'ancre, laissée libre, est ramenée à sa position par l'élasticité de la lame.

Il est inutile de dire comment ces mêmes phénomènes doivent se reproduire de nouveau, ce qui donne lieu à une série d'étincelles entre la lame et la tige, et à un son plus ou moins aigu. En regardant ces étincelles, on croirait vraiment que c'est un arc continu de lumière, mais, en définitive, cette continuité n'est qu'apparente. Je m'en suis, en effet, assuré, en éclairant avec cette lumière un disque de carton qu'on faisait tourner autour de son centre avec une vitesse de cinquante tours par seconde, et dont la surface était peinte en rayons noirs et en rayons blancs; ce disque était vu avec la lumière électrique comme s'il avait été en repos. J'ai étudié d'abord quelle était la température des deux extrémités métalliques entre lesquelles l'étincelle éclatait. Au lieu de faire toucher la pointe métallique avec la lame à laquelle l'ancre est attachée, j'ai fixé sur cette lame une pointe métallique semblable à la précédente; de sorte que le contact avait lieu entre deux pointes métalliques, et l'étincelle éclatait entre elles. Un trou très-fin avait été pratiqué le plus près possible de ces deux extrémités métal-

liques, et une pince thermo-électrique de fer et de cuivre était introduite dans ce trou. L'autre soudure de la pince plongeait dans l'eau à la température ordinaire, et le circuit était complété avec le fil d'un galvanomètre médiocrement sensible pour les courants thermo-électriques.

Avec cette disposition, je pouvais facilement comparer la température de la pointe métallique, tantôt positive, tantôt négative. Comme l'appareil peut fonctionner pendant longtemps, j'ai eu soin de prendre l'indication fixe de l'aiguille du galvanomètre; dans quelques cas seulement, comme avec le plomb et avec le cuivre, les pointes métalliques entre lesquelles l'étincelle éclate sont tellement altérées par le passage des étincelles, que l'expérience s'arrête d'elle-même, quelquefois après un temps très-court : alors il faut prendre la première déviation. Le son qui accompagne la lumière électrique est le meilleur moyen de découvrir si quelque différence arrive dans l'intensité du courant pendant l'expérience. Ordinairement le son persiste pendant longtemps le même, et la moindre altération, ou dans la pile ou dans les pointes, suffit pour le faire changer sensiblement. J'ai employé dans mes expériences des pointes de fer, de plomb, de cuivre, de platine qui avaient les mêmes dimensions, c'est-à-dire qu'elles étaient formées avec des fils qui avaient à peu près 1 millimètre de diamètre. Le trou dans lequel la pince était introduite, était à peu près à 1 millimètre de distance de la pointe même. J'avais le plus grand soin de faire éclater l'étincelle précisément entre les pointes. Avec les différents métaux que j'ai nommés, j'ai trouvé constamment que la température de la pince indiquée par la déviation de l'aiguille du galvanomètre était toujours beaucoup plus grande pour la pointe positive que pour la pointe négative.

Cette conclusion, qui avait été tirée d'une manière indirecte par quelques expériences faites avec des arcs voltaïques obtenus avec un grand nombre d'éléments, est donc

démontrée par des expériences directes. Avec les pointes de fer, j'ai obtenu 42 degrés pour la positive et 35 degrés pour la négative : la déviation était fixe dans les deux cas. Avec les pointes de platine, j'avais 25 degrés pour la pointe positive et 20 degrés pour la négative. Avec des pointes de cuivre, j'avais 64 degrés pour la pointe positive et 48 degrés pour la négative. Avec des pointes de plomb, cette différence était de 16 à 14 degrés; avec des pointes de bismuth et de zinc, cette différence était très-petite. Dans toutes ces expériences, la pile se composait de quatre éléments de Grove.

Pour étudier les phénomènes lumineux de cette espèce d'arc voltaïque, j'ai observé cet arc directement avec le microscope : l'agrandissement le plus convenable que j'aie trouvé est celui de quarante à soixante fois. C'est le docteur Neef, de Francfort-sur-Mein, qui a, je crois, le premier, appliqué avec succès le microscope à l'étude de l'arc voltaïque, en employant, pour produire l'étincelle, un appareil électromagnétique semblable à celui que j'ai décrit.

Le docteur Neef avait trouvé que *le phénomène lumineux apparaît toujours au pôle négatif*. Suivant lui, en affaiblissant convenablement l'intensité du courant qui agit dans l'appareil, on parvient à obtenir une lumière électrique qu'il a appelée *primaire*, c'est-à-dire indépendante de la combustion et de l'incandescence des matières transportées par l'électricité. J'ai vu la première fois cette expérience exécutée par l'auteur lui-même, et je saisis cette occasion pour l'en remercier. Il est parfaitement vrai qu'en regardant avec le microscope l'étincelle qui éclate avec l'appareil du docteur Neef, entre la pointe de platine et la plaque de platine soudée sur la lame qui porte l'ancre, on voit l'étincelle électrique composée en quelque sorte de deux espèces de lumières : l'une de ces lumières est une espèce de flamme violette qui enveloppe la pointe, et l'autre est un ensemble de petits points blancs d'un éclat très-vif.

C'est cette seconde lumière qui apparaît constamment sur le pôle négatif, et on la voit changer de place toutes les fois qu'on change la direction du courant.

L'observation du docteur Neef est donc parfaitement exacte ; mais il restait à savoir si, effectivement, le phénomène lumineux observé était tout à fait indépendant de l'état de la matière transportée par l'électricité, et si l'on ne pouvait pas expliquer l'apparition constante de la lumière blanche au pôle négatif d'une manière beaucoup plus simple que celle de supposer que la chaleur est produite par l'électricité positive, et la lumière par l'électricité négative. J'ai donc mis le plus grand soin à observer avec le microscope cette espèce d'arc voltaïque, en faisant varier la force du courant, la nature des métaux entre lesquels l'étincelle se forme, et le milieu dans lequel elle éclate. Dans toutes les expériences j'ai toujours employé deux pointes métalliques pour les extrémités de l'arc, au lieu d'une lame et une pointe, pour que les conditions des deux pôles fussent semblables.

Dès les premières expériences faites avec différents métaux et avec le courant très-faible, j'ai dû admettre que la présence de la matière transportée existe toujours dans cette lumière électrique, et influe sur ses qualités : et, en effet, si, au lieu de pointes de platine ou d'argent avec lesquelles l'espèce de flamme qui enveloppe les pointes est toujours d'une couleur violette plus ou moins foncée, on emploie des pointes de cuivre, de laiton, de zinc, d'or, cette flamme devient d'une couleur verte, jaune, ou d'un violet presque pourpre avec ces différents métaux. Ces phénomènes s'observent avec des étincelles très-faibles, qui certainement ne font pas rougir les extrémités des pointes. Quant aux points lumineux d'un éclat très-vif, qui sont toujours fixés sur l'extrémité négative, j'ai trouvé, comme le docteur Neef, qu'ils sont en très-grand nombre, et très-rapprochés vers l'extrémité de la pointe, de manière à y former une lumière

presque continue, tandis qu'ils deviennent plus rares à mesure qu'on s'éloigne de la pointe, et paraissent sauter rapidement d'une position à l'autre. Dans le même temps, l'arc électrique lumineux se voit traversé par des étincelles semblables à celles qui éclatent sur un fer rouge frappé, et qui apparaissent généralement en dehors de la flamme électrique. Si le courant électrique augmente, la lumière fixe du pôle négatif augmente aussi et se répand sur la pointe, tandis que cette lumière se réduit sur la seule extrémité avec un courant très-faible. Cette dernière observation peut se faire sans diminuer la force du courant, en mettant une goutte d'huile d'olive ou de térébenthine entre les pointes, de manière à faire passer l'étincelle entre les gouttes liquides.

Pour bien observer cet arc voltaïque, j'ai employé un courant de 5 à 6 piles de Grove, et des pointes de fer ou de platine. En observant cette étincelle avec le microscope, on croirait voir le grand arc voltaïque qui se produit entre les deux pointes de charbon, et vu avec le microscope solaire dans la disposition adoptée par MM. Foucault et Donné. La différence entre les deux apparences consiste dans la fusion de l'extrémité positive et dans les points lumineux de la pointe négative qui se voient avec notre petit arc voltaïque. Après les premiers instants du passage de l'étincelle, la pointe positive présente des cavités et des globules de matière fondue et incandescente qui roulent avec une grande rapidité sur cette pointe, et, de temps en temps, s'élancent sur la pointe négative. Il n'y a pas de lumière blanche sur la pointe positive, et il n'est pas difficile de s'assurer, en changeant légèrement la position des pointes, que si quelquefois cette lumière y apparaît, elle est réfléchie par l'extrémité négative. Sur celle-ci, on ne voit pas de globules de matière fondue, et au lieu de cavités, ce sont des aspérités et des ramifications qui s'y produisent; l'extrémité de cette pointe est couverte d'une

lumière fixe, d'un blanc très-vif, et entourée par des points étincelants mobiles. Enfin une flamme d'une couleur variable suivant les différents métaux et traversée par des étincelles brillantes enveloppe les deux pointes : cette flamme est violette avec le platine, verte avec le cuivre, et d'un jaune sale avec le zinc. Les étincelles qui traversent cette flamme, et qui éclatent comme les parcelles d'un fer rouge frappé, sont d'une couleur jaune-rougeâtre, et se produisent principalement avec le fer et le plomb. A mesure que le courant électrique devient plus fort, les apparences des deux pointes que nous avons décrites deviennent moins distinctes : l'incandescence se produit aux deux extrémités, et cette espèce de flamme qui environne l'étincelle prend un éclat très-vif et couvre les deux pointes.

C'est surtout avec les pointes de fer que le transport de matière du pôle positif au négatif se voit très-distinctement : avec ces pointes, les globules fondus et rouges, qui roulent sur la surface de la pointe positive, sont lancés sur l'autre pointe en y laissant des cavités et en allant former des champignons sur la pointe négative. Si l'on oblige les deux pointes à rester en contact, on voit alors toute l'extrémité de la pointe positive devenir rouge, et alors, en détachant lentement les deux pointes, on parvient à obtenir un arc de matière fondue, incandescente, d'un grand éclat lumineux, surtout vers sa moitié, et qui coule évidemment du pôle positif au pôle négatif. Dans les premiers instants de sa formation, cet arc est planté au centre d'une cavité, et l'autre extrémité se couvre au pôle négatif d'une espèce de champignon.

Avec un peu de soin il est facile de reproduire plusieurs fois de suite ce même phénomène. Quant à la lumière blanche du pôle négatif et aux points lumineux qui l'environnent, leur déplacement d'une pointe à l'autre, en changeant la direction du courant, m'a paru instantané.

Enfin j'ai tâché d'étudier les dépôts de matière transpor-

tée par l'étincelle sur les pointes. J'ai employé pour cela, tantôt une lame et une pointe, tantôt deux boules métalliques entre lesquelles l'étincelle éclatait. Dans tous les cas je faisais passer les étincelles pendant un certain temps, et puis j'examinais avec le microscope les taches qui s'étaient formées. En employant pour un des pôles une lame métallique bien polie, l'observation du dépôt formé par le passage de l'étincelle se fait très-facilement. Dans un cas, la lame est positive, et dans l'autre, successivement négative. Les apparences sont d'autant plus faciles à se découvrir si l'on emploie deux métaux différents pour en former la pointe et la lame : le cuivre et l'argent, le fer et l'argent, l'or et l'argent, le plomb et le cuivre, le plomb et l'argent, qui ont été successivement employés dans mes expériences, réussissent très-bien.

Dans tous les cas, lorsqu'une étincelle a éclaté entre deux extrémités métalliques, on trouve des traces sur chaque pôle de la matière du pôle opposé; ainsi, entre une boule de cuivre et une d'argent, de plomb et de cuivre, d'or ou d'argent, on voit le cuivre sur l'argent et l'argent sur le cuivre, et de même pour les autres cas Constamment les traces du métal apparaissent au centre de la tache ronde formée par le passage de l'étincelle; quelquefois il y a quelques taches métalliques projetées en dehors de la grande tache. Dans tous les cas, la partie centrale de la tache montre des signes manifestes de fusion, et c'est dans les cavités ainsi formées que se trouve déposé le métal transporté de l'autre pôle. Cette partie centrale de la tache est environnée par un contour d'une couleur plus ou moins foncée, dont la teinte diffère avec les différents métaux et devient plus claire à l'extérieur. Ainsi, s'il y a du fer, la teinte est jaunâtre, bleue avec le cuivre, violette avec le platine, jaune sale avec le plomb.

En comparant les apparences formées sur une même lame, suivant qu'elle est positive ou négative, on remarque

une différence constante : lorsque la lame est positive, les signes de la fusion sont plus grands, les taches métalliques de la matière transportée du pôle négatif moindres, et le contour de couleur foncée plus grand que dans le cas contraire. Si une goutte liquide d'huile de térébenthine ou d'eau de gomme est interposée entre la pointe et la lame, il n'y a plus que la partie centrale de la tache qui se forme, c'est-à-dire que les signes de fusion et les taches métalliques existent, mais les contours obscurs y manquent. Il arrive alors que la goutte liquide se charge d'une poussière plus ou moins noire, qu'il est facile de recueillir en quantité suffisante pour être analysée, en prolongeant l'expérience pendant un certain temps. Cette poussière se trouve composée d'oxyde métallique et de métal très-divisé.

Il me semble résulter des différentes observations rapportées dans ce Mémoire que la température plus élevée qui a lieu au pôle positif est la cause suffisante des différences trouvées entre les phénomènes des deux extrémités de l'arc voltaïque. La matière du pôle positif étant plus chauffée que celle du pôle négatif, elle est par cela même plus propre à être détachée et transportée sur l'autre pôle, et rendue incandescente ou brûlée. C'est principalement avec le platine qu'on réussit à produire le phénomène très-remarquable des points lumineux qui restent constamment fixés sur la pointe négative. Ainsi j'ai observé constamment, en comparant l'une après l'autre des pointes formées avec différents métaux, que la lumière fixe au pôle négatif ne manquait jamais avec des pointes de platine, avec un courant donné, tandis qu'avec d'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le fer, le zinc, etc., cette lumière n'existait plus au seul pôle négatif. Ce qui manque principalement, et dans tous les cas avec ces derniers métaux, c'est l'existence des points lumineux mobiles qui se montrent toujours avec le platine. Nous avons déjà décrit quelques expériences qui prouvent la liaison qui existe entre ces points lumineux et

la lumière vive qui se montre sur l'extrémité de la pointe négative.

En affaiblissant le courant ou en introduisant une goutte de térébenthine, ou d'un autre liquide quelconque, entre les deux pointes, les points lumineux disparaissent pour quelque temps, et la lumière se concentre sur la seule extrémité de la pointe négative. La même chose a lieu en poussant contre les pointes un jet de gaz hydrogène, qui s'enflamme par l'étincelle. Dans ce cas, les deux pointes deviennent rouges, et la lumière blanche augmente et s'étend sur les deux extrémités.

Il restait à voir comment les phénomènes lumineux de l'extrémité négative auraient été modifiés en employant des métaux différents.

J'ai disposé mon appareil de manière à faire successivement éclater l'étincelle entre une pointe de platine et une autre pointe, qui était, ou de platine, ou de cuivre, ou de plomb, ou de fer. J'ai pu ainsi étudier le cas de la pointe de platine positive, et d'une pointe négative qui était de ces métaux différents, ou *vice versâ*.

Voici le phénomène remarquable que j'ai toujours observé : lorsque la pointe de platine était positive, j'avais constamment les points lumineux et la lumière fixe sur la pointe négative, quel que fût le métal dont elle était composée. Au contraire, en tenant au pôle négatif la pointe de platine, et en mettant les autres métaux au pôle positif, le phénomène de la lumière fixe au pôle négatif n'avait lieu que quand les deux pointes étaient de platine.

Il me semble donc bien prouvé par ces faits que les phénomènes lumineux que nous avons étudiés exigent la présence du platine au pôle positif de l'arc voltaïque, et doivent, par conséquent, être intimement liés avec le plus grand échauffement qu'éprouve la matière du pôle positif, et avec les propriétés du métal qui forme cette extrémité de l'arc voltaïque.

J'ai tâché de découvrir la cause de ce plus grand échauffement du pôle positif. Évidemment, dans l'arc voltaïque que nous avons étudié, le circuit se trouve tantôt fermé par le contact des deux pointes métalliques, tantôt plus ou moins bien établi par la matière transportée avec l'étincelle. J'ai disposé un appareil à l'aide duquel deux tiges métalliques du même diamètre venaient à se toucher avec leurs bouts, et pouvaient, avec un mouvement de vis, être serrées plus ou moins l'une contre l'autre. Un petit trou avait été pratiqué très-près des extrémités des deux tiges qui se touchaient, et c'est dans ce trou que je tenais la pince thermo-électrique, à l'aide de laquelle je pouvais connaître la température de cette extrémité. Je faisais passer un courant électrique, dont je mesurais l'intensité avec une boussole de tangente, à travers les deux tiges métalliques réunies. Enfin j'avais soin, dans toutes les expériences, d'avoir toujours le même courant, ce que j'obtenais en faisant varier le fil du réostate qui était dans le circuit. Il est facile de s'assurer, avec cet appareil, que la chaleur développée par le passage du courant aux extrémités des tiges varie considérablement, suivant qu'elles sont serrées plus ou moins l'une contre l'autre. Si la compression est grande, la chaleur développée est moindre, et on la voit augmenter à mesure qu'on diminue la pression.

Avec des tiges de fer, j'ai obtenu de 10 à 15 degrés au galvanomètre qui communique avec la pince thermo-électrique, et quand la pression était très-grande; en diminuant cette pression, la déviation de l'aiguille arrive jusqu'à 60 et à 70 degrés. Le courant électrique, mesuré avec la boussole, reste sensiblement le même quand les tiges sont très-serrées l'une contre l'autre, comme quand elles le sont moins. On voit également qu'en conservant une certaine pression entre les deux tiges, la chaleur développée par le courant est très-différente, pour peu qu'on change la surface des deux bouts des tiges qui se touchent. La

moindre oxydation, le frottement avec une poussiè. charbon, de graphite, d'oxyde de fer, sur une de ces surfaces, suffit pour augmenter considérablement la température développée par le courant.

J'ai mis un grand soin pour découvrir s'il y avait une différence entre la température développée par le même courant sur une des extrémités métalliques, suivant que sa surface était polie ou oxydée, et suivant qu'elle était positive ou négative. Des différences existent entre les températures développées par le courant dans ces différents cas, mais il faut, pour les noter, ne pas laisser passer le courant pendant trop longtemps. J'ai fait toutes mes expériences principalement avec des tiges de fer et de plomb. Dans tous les cas, l'extrémité positive est toujours plus chauffée que l'autre. Quant à l'influence de l'oxydation, ou de toute autre altération produite dans la conductibilité de la surface, j'ai trouvé que l'extrémité plus chaude était toujours celle dont la surface était restée polie, et cela principalement dans le cas où cette surface appartenait au pôle positif. Évidemment le résultat de ces dernières expériences pourrait expliquer, au moins en partie, pourquoi la matière du pôle positif s'échauffe plus que celle du pôle négatif, lorsque l'arc voltaïque est interrompu comme celui que nous avons étudié.

Certainement la surface du pôle négatif est celle qui se trouve modifiée plus que l'autre par le transport de la matière métallique divisée ou oxydée. De cette manière, le transport inégal des deux pôles, de même que leur échauffement inégal, peuvent, dans tous les phénomènes de l'arc voltaïque, réagir l'un sur l'autre.

Quel est, de ces deux phénomènes, celui qui précède l'autre, ou qui a la plus grande influence? Il serait certainement impossible de le décider dans l'état actuel de la science. Par l'expérience de M. Poiret et par celle de M. Becquerel, de l'argile délayée dans l'eau, et traversée par le courant,

le transport de matière par le courant même, suivant sa direction, semble être établi. Et puisque les deux extrémités de l'arc voltaïque, dans le moment qui précède l'étincelle, sont chargées d'électricité contraire, elles pourraient avoir par là une aptitude inégale à s'oxyder.

Les physiciens qui ont suivi les progrès de l'électrochimie savent très-bien maintenant que la fameuse expérience de Davy, pour empêcher l'oxydation du cuivre des vaisseaux, ne prouve pas, d'une manière générale, que l'état électrique modifie ou détruise les affinités chimiques. Dans cette expérience, le cuivre devient le pôle négatif d'une pile où se développe l'hydrogène de l'eau décomposée, ce qui empêche naturellement l'oxydation.

Voici comment j'ai fait l'expérience pour découvrir si un métal a une affinité différente pour l'oxygène, suivant qu'il est électrisé positivement ou négativement: J'ai pris deux piles sèches, et je les ai renfermées sous une cloche, où l'air était parfaitement sec. Les deux extrémités de cette pile, l'une positive, l'autre négative, sortaient par deux trous au dehors de la cloche. Je posai sur ces extrémités métalliques des lames parfaitement égales et très-polies, de différents métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, etc., afin que l'oxydation fût, dans les différents cas, plus ou moins prompte; je recouvris le tout avec une cloche, sous laquelle je mis une capsule avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. En variant les expériences de bien des manières, j'ai toujours trouvé que l'oxydation était la même sur les lames métalliques, quel que fût leur état électrique. Il n'existe donc pas, par l'état électrique différent des deux extrémités de l'arc voltaïque, une cause qui les fasse oxyder inégalement.

Nous nous bornerons, pour le moment, à l'analyse que nous avons donnée des phénomènes de l'arc voltaïque, après avoir établi, par des expériences directes, la diffé-

rence de température des deux pôles et avoir trouvé une des causes de cette différence.

Quant à la lumière fixe au pôle négatif, nous croyons avoir prouvé que ce phénomène remarquable exige la présence de platine au pôle positif, et nous préférons à toute autre hypothèse, celle d'admettre que cette lumière est due à du platine très-divisé et incandescent, transporté du pôle positif au négatif.

QUELQUES TRAITS RELATIFS A L'ÉTAT SPHÉROIDAL DES CORPS; ÉPREUVE DU FEU; HOMME INCOMBUSTIBLE, ETC.;

PAR M. BOUTIGNY (d'Évreux).

(Lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 14 mai 1849.)

Vers le quart du IIIe siècle de notre ère, la religion de Zoroastre ayant subi de nombreuses défections, un concile de mages fut convoqué pour chercher les moyens de raviver la foi chancelante des sectateurs. Ce qui fut fait dans ce but serait aujourd'hui sans intérêt pour nous. Disons seulement que quatre-vingt mille dissidents restèrent en dehors du mouvement, et persistèrent dans leur incrédulité.

En l'an 241, Sapor ou Chapour ordonna aux mages de faire tout ce qui serait en leur pouvoir pour les persuader et les ramener à la foi de leurs ancêtres. Ce fut alors qu'un des pontifes du culte dominant, nommé *Adurabad Mabrasphand*, offrit de subir l'épreuve du feu... « Il proposa qu'on » versât sur son corps nu dix-huit livres de cuivre fondu sor- » tant de la fournaise, et tout ardent, à condition que s'il » n'en était point blessé les incrédules se rendraient à un » si grand prodige. On dit que l'épreuve du feu se fit avec » tant de succès, qu'il furent tous convertis. » L'historien

ajoute, avec un air de doute assurément bien permis en pareille matière : « On voit que la religion de Zoroastre » avait aussi ses miracles et ses légendes (1). »

Or, cette épreuve du feu, subie avec un si grand succès par Adurabad Mabrasphand, est tout bonnement une expérience d'une facilité et d'une simplicité primitives, et qui n'est rien moins que miraculeuse.

Ici je m'arrête un instant, car il me semble voir naître le sourire de l'incrédulité sur les lèvres des personnes qui me font l'honneur de m'écouter; ce sourire si décourageant pour l'homme qui manque de sincérité, mais qui ne fait que ranimer l'ardeur de celui qui ne veut tromper personne et qui fait tous ses efforts pour ne pas se tromper lui-même. Que ces personnes veuillent donc bien me permettre de les rassurer : le peu que j'ai encore à raconter est invraisemblable, mais vrai, et c'est assez. Cela dit, je continue.

On sait que les sectateurs de Zoroastre étaient adorateurs du feu, qu'ils considéraient comme le principe de toutes choses.

C'est à ce philosophe célèbre qu'on attribue ce précepte salutaire : dans le doute abstiens-toi.

Zoroastre, selon beaucoup de penseurs, est un des plus grands moralistes de l'antiquité. D'après Voltaire, ce n'est qu'un charlatan qui ferait une triste figure en présence des « philosophes les moins savants de nos jours, qui ne sont » pas les moins sensés, dit-il (2). »

Mais le philosophe français cite sur Zoroastre un fait qui se lie trop intimement à mon sujet pour que je ne le rapporte pas ici. « Le prince des magiciens se fit amener l'en» fant (Zoroastre) et voulut le couper en deux, mais sa » main se sécha sur-le-champ. *On le jeta dans le feu, qui » se convertit pour lui en bain d'eau de rose* (3). »

---

(1) *Dictionnaire historique, critique et bibliographique*, t. XXVII, p. 417.
(2) *Dictionnaire philosophique*, tome XIV, page 180.
(3) *Dictionnaire philosophique*, tome XIV, page 179.

Il va sans dire que l'illustre sceptique considère ce fait comme archi-fabuleux. Quant à moi, j'en demande humblement pardon à sa mémoire, je le considère sinon comme vrai, au moins comme vraisemblable et possible. Je ne parle ici que du feu qui ne brûle pas.

En France, en Italie, en Angleterre, partout où j'ai eu l'occasion de parler des corps à l'état sphéroïdal, j'ai rencontré des personnes qui m'ont fait cette question : N'y aurait-il pas quelques rapports entre ces phénomènes et celui que présentent les hommes qui courent nu-pieds sur des coulées de fonte encore incandescente, qui plongent la main dans du plomb fondu, etc. (1)? A tout le monde j'ai répondu : Oui, je crois qu'il y a une relation intime entre tous ces faits et l'état sphéroïdal. Et puis, à mon tour, je faisais cette question : Avez-vous vu le fait que vous me rapportez? Et la réponse était invariablement négative.

J'avoue que tous ces on dit et les légendes merveilleuses que j'avais lues dans divers ouvrages (2) sur les épreuves du feu et les hommes incombustibles, admis sans réserve par ceux-ci, niés avec obstination par ceux-là, avaient vivement excité ma curiosité, et fait naître en moi un grand désir de vérifier tous ces phénomènes et de les rappeler à la mémoire des contemporains, car tout cela est, hélas! vieux comme le monde. *Nil sub sole novum.*

J'écrivis d'abord à mon ami le docteur Roché, qui passe

---

(1) J'ai dit quelques mots de ces faits dans l'ouvrage qui a pour titre : *Nouvelle branche de physique, ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal*, page 36.

(2) *Des erreurs et des préjugés répandus dans les diverses classes de la société*, tone XI, page 183.

Le docteur Montagne, si connu dans le n onde savant par ses nombreux travaux de botanique et de micrographie, a traduit, il y a plus de quarante ans, un Mémoire du professeur Sementini, de Naples, sur le prétendu phénomène de l'incombustibilité. On trouve dans ce Mémoire la description d'un grand nombre d'expériences sur le feu, et dont le docteur Montagne a été plusieurs fois témoin. (*Bulletin des sciences médicales*, juillet 1809, p. 5.)

son existence au milieu des hauts fourneaux de l'Eure, et qui est le médecin d'une partie de la population cyclopéenne qui les alimente. Je lui demandai des renseignements précis.

Tout ce qu'il a pu savoir, « C'est qu'un nommé Laforge,
» homme de trente-cinq à trente-six ans, d'une forte cor-
» pulence, marchait au pas, nu-pieds, sur des gueuses
» après la coulée; » mais il ne l'a pas vu. Ce n'était point assez pour dissiper mes doutes.

Alors je m'adressai dans une fonderie de Paris, où l'on se moqua de moi en me montrant la porte. Je ne me fis pas prier, et je me retirai l'oreille basse, méditant sur les difficultés de vérifier un seul fait, même très-simple.

Plus tard, je fus assez heureux pour faire la rencontre de M. Alph. Michel, qui habite au milieu des forges de la Franche-Comté. M. Michel me promit, avec une obligeance parfaite, de s'enquérir de ces faits et de les constater au besoin.

Voici un fragment de la Lettre qu'il m'a fait l'honneur de m'écrire, à la date du 26 mars dernier :

« ..... De retour chez moi, je ne manquai pas de m'in-
» former, auprès des ouvriers, de ce qu'il en était (l'im-
» mersion du doigt dans de la fonte de fer incandescente),
» et généralement ils me rirent au nez, ce qui ne me rebuta
» pas; enfin, me trouvant à la forge du Magny, près Lure,
» je renouvelai ma question à un ouvrier qui me répondit
» que rien n'était plus simple, et, pour le prouver, au
» moment où la fonte en fusion sortait d'un wilkinson, il
» passa le doigt dans le jet incandescent; un employé de la
» maison renouvela la même expérience impunément, et
» moi-même, enhardi par ce que je voyais, j'en fis au-
» tant...... Je vous ferai observer que, pour faire cet
» essai, aucun de nous ne mouilla son doigt.

» Je m'empresse, Monsieur, de vous faire part de ce fait,
» qui semble venir à l'appui de vos idées sur l'état globu-

» laire des liquides; car, les doigts étant naturellement
» plus ou moins humides, c'est, je pense, à cette humidité,
» passant à l'état sphéroïdal, qu'il faut attribuer leur
» incombustibilité momentanée. »

J'adopte entièrement l'opinion de M. Michel, et j'en donnerai plus loin la théorie. Pour moi, le fait en question n'était plus douteux, mais je ne pouvais pas encore me permettre de le communiquer à l'Académie, ayant pour règle invariable de ne soumettre à son jugement que des faits dont j'ai été plusieurs fois témoin *de visu*.

Je m'adressai de nouveau dans diverses fonderies qui, malheureusement, chômaient depuis longtemps.

Je désespérais donc de pouvoir vérifier ce fait, si curieux en apparence, si simple en réalité, lorsqu'une circonstance particulière, qui me met chaque jour en relation avec les forges et les fonderies, m'a permis d'expérimenter tout à mon aise sur la fonte incandescente.

Voici les expériences que j'ai faites :

J'ai divisé ou coupé avec ma main un jet de fonte de 5 à 6 centimètres de diamètre qui s'échappait par la percée, puis, tout aussitôt, j'ai plongé l'autre main dans une poche pleine de fonte incandescente, qui était vraiment effrayante à voir. Je frissonnais involontairement; mais l'une et l'autre main sont sorties victorieuses de l'épreuve. Et aujourd'hui, si quelque chose m'étonne, c'est que de telles expériences ne soient pas tout à fait vulgaires.

Assurément, on me demandera quelles précautions il faut prendre pour se préserver de l'action désorganisatrice de la matière incandescente. Je réponds : Aucune. N'avoir pas peur, faire l'expérience avec confiance, passer la main rapidement, mais pas trop cependant, dans la fonte en pleine fusion.

Autrement, si l'on faisait l'expérience avec crainte, qu'on opérât avec une trop grande vitesse, on pourrait vaincre la force répulsive qui existe dans les corps incan-

descents, établir ainsi le contact avec la peau, qui y resterait indubitablement dans un état facile à comprendre.

Pour concevoir le danger qu'il y aurait à passer trop rapidement la main dans le métal en fusion, il suffit de se rappeler que la résistance est proportionnelle au carré de la vitesse, et dans un fluide compact, comme le fer liquide, certainement cette résistance croît dans un rapport plus élevé.

L'expérience réussit surtout quand on a la peau humide, et l'effroi involontaire que l'on éprouve en présence de ces masses de feu met presque toujours toute l'habitude du corps dans cet état de moiteur si nécessaire au succès. Mais en prenant quelques précautions, on devient véritablement invulnérable.

Voici ce qui m'a le mieux réussi : Je me frotte les mains avec du savon, de manière à leur donner une surface polie, puis, au moment de faire l'expérience, je plonge la main dans une solution froide de sel ammoniac saturée d'acide sulfureux, ou, tout simplement, dans de l'eau contenant du sel ammoniac, et, à son défaut, dans de l'eau fraîche.

Regnault, qui s'est occupé de cette question, dit : « Ceux qui font métier de manier le feu et d'en tenir à la » bouche, emploient quelquefois un mélange égal d'esprit » de soufre, de sel ammoniac, d'essence de romarin et de » suc d'oignon (1). » Toutes substances volatiles, comme on voit, qui rendent latente en s'évaporant une certaine somme de chaleur.

Une expérience vulgaire dans les verreries, et dont je dois la connaissance à M. Dumas, trouve naturellement sa place ici. Elle consiste à couler dans un seau d'eau une masse de verre en fusion, et à la malaxer, quoique incandescente, avec les deux mains.

---

(1) Le P. Regnault, *Entretiens sur la Physique*, tome XI, page 101, édit. de 1737.

Il y a dans cette expérience deux temps bien marqués : dans le premier, la masse de verre est isolée au milieu de l'eau ; dans le second, elle est recouverte d'une couche solide et transparente qui laisse voir la masse incandescente. La durée du premier temps est très-courte, et c'est pendant le second seulement qu'on peut impunément pétrir le verre en fusion. Cette expérience, ajoutait M. Dumas, est connue de temps immémorial ; elle a été signalée par Bellani, qui a remarqué que la masse de verre ne produisait dans l'eau aucun sifflement ni signe d'ébullition, *la quale acqua rimane tranquilla come ponendovi un pezzo di ghiaccio* (1).

Cherchons maintenant l'explication rationnelle de ces faits.

Nous avons la formule *mct* qui donne la quantité de chaleur contenue dans un corps quelconque.

Soient *m* la masse exprimée en kilogrammes ;
c la chaleur spécifique du corps ;
t sa température.

Mais ici on doit faire abstraction du facteur *m*, parce qu'il n'y a pas de contact entre la main et le métal en fusion, et que l'expérience ne présente aucune différence étant faite soit avec 10 kilogrammes de fonte, soit avec 1 000 kilogrammes. La sensation que l'on éprouve est la même dans l'un et l'autre cas, *et on le conçoit aisément, connaissant la force répulsive des surfaces incandescentes qui s'oppose au contact d'un corps quelconque.*

Le doigt ou la main se trouve donc isolé au milieu de la masse en fusion et préservé ainsi de l'action désorganisatrice de la matière incandescente. Je le répète, il faut faire abstraction de la masse.

Restent les deux facteurs *ct*. Je supposerai, et c'est une approximation suffisante, que la valeur de $c = 0,15$, et

(1) *Giornale di fisica di Pavia*, anno 1816, pages 225 et suiv.

celle de $t = 1\,500^{\circ}$, température de la fonte en fusion; or le produit de $1500^{\circ} \times 0{,}15 = 225$.

Ainsi, ce serait seulement en présence de 225 calories que se trouverait l'épiderme de l'expérimentateur. Assurément, c'est une quantité de chaleur respectable, mais elle est trop élevée, comme on va voir.

Il n'y a pas de contact entre la main et le métal; c'est un fait pour moi positivement établi; s'il n'y a pas de contact, l'échauffement ne peut avoir lieu que par rayonnement, et il est énorme, il faut le reconnaître. Mais si le rayonnement est annulé par réflexion, et il l'est, c'est comme s'il n'existait pas; et, en définitive, l'opérateur se trouve placé dans des conditions normales pour ainsi dire.

Je crois avoir établi, il y a déjà bien longtemps, que l'eau, à l'état sphéroïdal, a la singulière propriété de réfléchir le calorique rayonnant (1), et que sa température n'atteint jamais celle de son ébullition, d'où il suit que le doigt ou la main étant humides ne peuvent s'élever jusqu'à la température de + 100 degrés, l'expérience n'ayant pas assez de durée pour permettre à l'humidité de s'évaporer entièrement.

Pour me résumer sur ce point, je dirai : En passant la main dans un métal en fusion, elle s'isole, l'humidité qui la recouvre passe à l'état sphéroïdal, réfléchit le calorique rayonnant et ne s'échauffe pas assez pour bouillir; voilà tout.

J'avais donc raison de le dire en commençant, cette expérience, dangereuse en apparence, est presque insignifiante en réalité.

Je l'ai répétée souvent avec du plomb, du bronze, etc., et toujours avec le même succès (2).

---

(1) *Nouvelle branche de physique, ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal,* pages 24 et suiv., et 132 et suivantes. *Voir* aussi mes deux Lettres à l'Académie des Sciences, à la date des 14 et 21 juillet 1845. On trouvera aux endroits indiqués l'explication de ce phénomène.

(2) Les expériences sur la fonte ont été faites dans la fonderie de M. Da-

Du reste, les personnes qui se rappellent l'expérience qui consiste à plonger dans l'eau une masse d'argent ou de platine incandescente, concevront facilement le mécanisme de celle-ci. Dans la première, l'eau s'écarte du métal qui semble alors renfermé dans une enveloppe de cristal; dans la seconde, c'est le métal liquide qui s'écarte de la main humide. Dans la première encore le métal est actif et l'eau passive; dans la seconde, au contraire, la main humide est active et le métal en fusion passif; c'est la même expérience renversée et les deux n'en font qu'une; c'est la réaction égale à l'action, c'est enfin la plus simple des équations, savoir : $ab = ba$.

Je ne parle pas de l'introduction d'une bougie allumée dans la bouche et de beaucoup d'autres expériences du même genre, ce sont là des enfantillages indignes de l'attention de l'Académie.

Ainsi, à dix ans d'intervalle, il m'a été donné de faire de la glace dans un fourneau chauffé à blanc et de me baigner impunément dans de la fonte incandescente, et cela, en vertu des lois qui régissent la matière à l'état sphéroïdal.

Qu'on nie maintenant, si l'on veut, l'importance majeure qu'il y aurait à étudier à fond la matière à l'état sphéroïdal; qu'on nie, si l'on veut, le rôle que cet état moléculaire est appelé à jouer tôt ou tard dans la science, je m'en inquiète peu : ce n'est plus qu'une question de temps ou d'avenir; mais cet avenir, qui ne nous appartient pas, jugera peut-être avec sévérité ceux de mes compatriotes qui suppriment dans les *Mémoires des Savants étrangers*, avant de les imprimer en France, les passages favorables à

---

vidson, à la Villette, et sur le bronze, dans celle de M. Nérat, rue Pierre-Levée. Je suis heureux d'avoir l'occasion de remercier publiquement ces messieurs de leur concours bienveillant.

mes recherches de prédilection (1). C'est là une de ces actions qui suffisent pour ternir l'éclat des plus brillantes réputations scientifiques.

J'ai dit ailleurs (2) qu'on trouvait des traces de l'état sphéroïdal dans la Bible. Le fait que j'ai rapporté sur Adurábad Mabrasphand (et j'aurais pu en ajouter beaucoup d'autres) ne semble-t-il pas établir que l'antiquité avait des connaissances plus étendues que nous ne le pensons sur la chaleur? Elle ignorait peut-être les petites choses de la chaleur, comme, par exemple, les millièmes de degrés centigrades, mais elle en connaissait certainement les grands effets.

Il ressort encore de cette Note qu'un certain nombre de faits historiques considérés comme fabuleux peuvent être vrais, et que les anciens philosophes savaient probablement beaucoup de choses que nous ne savons plus. Un peu plus de respect pour eux, un peu moins d'admiration pour nous ne serait pas mal.

Je terminerai cette Note en rappelant à l'Académie, dont je sollicite de nouveau la bienveillante indulgence, cette analogie remarquable et inattendue qui existe entre la molécule vivante et la molécule à l'état sphéroïdal : c'est la fixité de la température, quelle que soit d'ailleurs la variation de celle du milieu ambiant.

---

(1) *Voir* le Mémoire que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, le 2 octobre dernier (1848).

C'est d'un Mémoire de M. Grove qu'il s'agit ici, et qui a pour titre: *On certain phenomena of voltaic ignition and the decomposition of water into its constituent gases by heat.* Ce Mémoire a été traduit par M. Louyet, et voici le passage qui en a été retranché en France : « Cependant, pour en » revenir à des considérations plus importantes, l'état sphéroïdal, qui a, » depuis peu, attiré l'attention des savants, paraît avoir la connexion la » plus intime avec ces phénomènes, et par là, l'intérêt qui s'y attache en » est de beaucoup augmenté. » (*Bulletin du Musée de l'industrie belge,* 4e livraison, 1847.)

(2) *Nouvelle branche de physique,* ou *Études sur les corps à l'état sphéroïdal,* page 1.

Ainsi l'homme peut vivre dans des milieux qui varient de — 30 degrés à + 40 degrés sans que sa température propre en soit affectée. On sait que l'homme peut même supporter pendant quelque temps les températures extrêmes de — 60 degrés et de + 150 degrés, la sienne propre restant fixe. On sait que l'habitant des pôles, que celui des climats fortunés des tropiques ou des climats brûlants de la ligne ont la même température, ou que, si elle varie, ce n'est que dans des limites très-étroites (1).

Cela posé, qu'on prenne une goutte d'eau et qu'on la projette dans une capsule chauffée à 142 degrés, cette eau prendra immédiatement la température de + 98 degrés, et elle y restera, la capsule étant portée à toutes les températures imaginables au-dessus du minimum que je viens d'indiquer (+ 142 degrés).

Cet état d'équilibre stable des corps à l'état sphéroïdal, quant à la chaleur, entrera un jour, du moins je l'espère, dans l'explication de l'un des plus grands mystères de la création (2),... la création même.

On comprend tout d'abord qu'un fluide dont la température est invariable, quelles que soient les variations de température des corps qui l'environnent, est un fluide éminemment propre à l'incubation. Ce dernier mot dit toute ma pensée sans la développer.

---

(1) Voir *Nouvelle branche de physique*, etc., pages 94 et suiv., et 192.

(2) Si Dieu a permis à l'esprit de l'homme de pénétrer dans les profondeurs de ce mystère impénétrable jusqu'ici.

SUR LES AURORES BORÉALES;

PAR M. MORLET.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 11 juin 1849.)

En 1847, à l'occasion de la publication, alors récente, des observations de l'aurore boréale par les membres de la Commission scientifique du Nord, j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie quelques réflexions relatives à l'arc lumineux qui accompagne souvent ce phénomène. M'étant, depuis cette époque, encore occupé du même sujet, je viens soumettre à l'Académie quelques résultats de mes nouvelles recherches.

Pendant les aurores boréales, on voit ordinairement s'élever, d'un grand nombre de points de l'horizon, une multitude de rayons lumineux dont les directions convergent vers le zénith magnétique, c'est-à-dire vers le point supérieur où le prolongement de l'axe de l'aiguille d'inclinaison rencontre la sphère céleste.

L'observation de ces traits de lumière qui se meuvent de bas en haut avec une grande vitesse, dans une direction parallèle à celle du magnétisme terrestre, prouve que, pendant la durée des aurores boréales, il existe, dans les hautes régions de l'atmosphère, un fluide lumineux qui est repoussé par le magnétisme boréal de la terre. La région atmosphérique où se développe cette matière aurorale lumineuse peut donc être considérée comme servant de base aux rayons auroraux qui s'en échappent continuellement, en vertu de l'action exercée sur leurs molécules par la force répulsive du magnétisme de la terre.

Quant à l'origine de cette matière lumineuse, il paraît naturel de l'attribuer au fluide électrique contenu dans l'atmosphère, et qui, à de grandes hauteurs, où l'air est

très-raréfié, doit devenir lumineux, comme sous le récipient de la machine pneumatique et dans le vide barométrique (¹). Cette hypothèse atteindrait une grande probabilité si l'on parvenait à prouver, par des expériences directes, que le magnétisme exerce une influence sur la lumière électrique.

Le but que je me propose ici consiste à déduire du seul fait de l'existence de ce fluide lumineux, dans l'atmosphère supérieure, l'explication de l'*arc régulier de l'aurore boréale*.

Des arcs auroraux réguliers.

Toutes les observations s'accordent à établir que l'arc auroral se présente constamment sous la forme d'une portion de la circonférence d'un cercle de la sphère céleste. De là on doit conclure que cet arc est, de même que l'arc-en-ciel, un phénomène d'optique ou de position; car, excepté dans un cas très-particulier, la projection conique d'un cercle sur la surface d'une sphère ne peut être une circonférence, et est toujours une courbe à double courbure.

Il faut donc que les rayons partis d'un des bords de l'arc, pour se rendre à l'œil du spectateur, soient les génératrices d'un cône droit, assujettis à former des angles égaux avec une droite fixe, axe de ce cône.

L'arc auroral étant reconnu pour un phénomène d'optique, on est conduit à l'attribuer à la *réfraction* ou à la *réflexion* de la lumière aurorale par les petits cristaux de glace ou de neige suspendus dans l'atmosphère, et dont

(¹) Eberhard, professeur à Halle, et Paul Frisi, à Pise, furent les premiers qui proposèrent d'expliquer l'aurore boréale par l'électricité, en s'appuyant sur les faits suivants : 1° L'électricité qui passe dans le vide s'y montre sous les mêmes apparences lumineuses que celles qu'on observe dans l'aurore boréale; 2° . . . (*Traité de l'électricité et du magnétisme*; par M. Becquerel, tome VI, page 200.)



l'existence est prouvée par l'observation des halos et des parhélies.

Il est inutile de parler ici des tentatives infructueuses que j'ai faites pour représenter le phénomène de l'arc de l'aurore boréale par la réfraction de cette lumière; mais, en admettant que les facettes des cristaux réfléchissent la lumière aurorale, on obtient la théorie suivante:

On sait que la lumière, réfléchie par une surface polie, se divise en deux faisceaux distincts, l'un réfléchi régulièrement ou spéculairement dans un plan perpendiculaire à la surface, et en faisant avec elle un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence; l'autre faisceau est réfléchi irrégulièrement, en envoyant des rayons de lumière dans toutes les directions. Il est aussi prouvé que cette partie de la lumière réfléchie atteint son maximum d'intensité, lorsque sa direction est perpendiculaire à la surface réfléchissante.

Concevons maintenant une multitude de petits cristaux de glace semblables, ayant la forme d'une pyramide droite dont la base est un polygone régulier, et dont les faces sont, par conséquent, également inclinées au plan de cette base. Les axes de toutes ces pyramides sont parallèles, mais leurs faces respectives prennent toutes les directions azimutales [1] possibles. Ces cristaux sont plongés dans la matière aurorale, ou se trouvent au moins très-près d'elle. Chacune de leurs facettes, en réfléchissant irrégulièrement la lumière qui émane de cette matière, fait rayonner, dans toutes les directions, des faisceaux lumineux dont les intensités sont dépendantes de leurs inclinaisons sur le plan de la facette réfléchissante, de manière que celui de ces faisceaux qui lui est perpendiculaire a le maximum d'intensité. Il suit de là que l'œil d'un spectateur, placé sur une perpendiculaire élevée d'une facette, verra, dans cette direction, un

[1] L'adjectif *azimutal* est ici relatif à la direction d'un plan mené par l'axe de la pyramide.

point lumineux ou plutôt une suite de points lumineux, dont l'intensité ira en décroissant à mesure qu'ils s'éloignent de la perpendiculaire.

Le rayon visuel, mené au point le plus lumineux, étant perpendiculaire à une face de la pyramide, et l'axe de celle-ci perpendiculaire à sa base, l'angle que forme ce rayon visuel avec l'axe de la pyramide est égal à l'inclinaison de la face sur le plan de la base. Désignons cet angle par ρ.

Tous les rayons lumineux réfléchis par les faces de ces pyramides semblables, et dont les axes sont parallèles, que l'œil d'un spectateur recevra, seront donc assujettis à former un angle constant, égal à ρ, avec une parallèle aux axes des pyramides, menée par le lieu qu'il occupe. Ces rayons formeront les génératrices d'un cône de révolution dont l'axe est cette parallèle.

Le spectateur verra un point lumineux sur la direction de chaque rayon; et la suite de ces points, en se projetant sur la sphère céleste, montrera à ses yeux une portion de circonférence de cercle, dont le rayon angulaire est égal à ρ, et qui est l'intersection du cône des rayons réfléchis avec cette sphère.

En supposant que les cristaux sont des prismes au lieu de pyramides, on a $\rho = 90^{\circ}$; la surface du cône des rayons auroraux devient un plan, et l'arc se présente sous la forme d'une portion de grand cercle.

Si l'angle ρ était rigoureusement constant pour tous les cristaux, le spectateur ne pourrait voir qu'un arc auroral d'une petite largeur. Pour expliquer le limbe de cet arc, dont la largeur s'élève souvent à 10 ou 15 degrés, et même quelquefois à 40 degrés, il faut admettre que toutes les pyramides, dont les faces réfléchissent les rayons produisant l'apparence de la largeur du limbe de l'arc auroral, ne sont pas semblables, mais que les inclinaisons de leurs faces sont comprises entre deux limites.

S'il existe, dans la région aurorale, un grand nombre de cristaux pour lesquels cette inclinaison correspond à une de ces valeurs limites, l'arc auroral aura un de ces bords bien tranché, à partir duquel la lumière ira en s'affaiblissant de plus en plus, et finira par se perdre dans le bleu du ciel. S'il se trouve beaucoup de cristaux pour lesquels les inclinaisons des faces correspondent respectivement à l'une et à l'autre limite, l'arc auroral aura ses deux bords bien tranchés.

Dans des circonstances favorables, il pourra arriver qu'on distingue des arcs relatifs aux valeurs intermédiaires entre ces deux limites. On explique de cette manière « une circonstance remarquable de la structure des arcs nébuleux, savoir, leur disposition en fibres longitudinales, ou, pour parler plus explicitement, en arcs partiels parallèles entre eux, juxtaposés, et presque contigus ». (*Voyages en Scandinavie, en Laponie, etc. Aurores boréales*, p. 493.)

Lorsqu'il se trouve sur l'horizon plusieurs systèmes de cristaux dont les axes sont polarisés en des directions différentes, on pourra voir en même temps plusieurs arcs non parallèles, et qui, en se coupant, produisent l'apparence d'arcs bifurqués, comme celui qu'on a observé à Bossekop, le 17 février 1839 [1], ou d'arcs doubles « paraissant converger vaguement de l'est à l'ouest vers deux points abaissés de quelques degrés au-dessous de l'horizon », comme le montre la projection stéréographique de la *fig.* 2 (*Pl.* L), et la projection orthographique de la *fig.* 2 (*Pl.* M). (*Aurores boréales*, page 479.)

Afin d'éviter les circonlocutions, j'appellerai *méridien auroral* un plan vertical mené par le point culminant de l'arc; *cône auroral*, le cône des rayons réfléchis qui viennent converger à l'œil du spectateur. L'*axe auroral* est l'axe de ce cône.

---

[1] *Aurores boréales*, page 279, *fig.* 35.

Un corps qui reste suspendu dans l'atmosphère doit avoir une densité égale à celle de l'air ambiant. Si la pyramide que nous considérons était rigoureusement homogène, son centre de gravité coïnciderait, dans toutes les positions possibles, avec celui de l'air déplacé, et elle pourrait rester en équilibre, quelles que fussent les directions de son axe. Le courant de matière aurorale qui s'élève des régions supérieures de l'atmosphère, imprimerait alors nécessairement à cet axe une direction parallèle à la sienne. Les axes auroraux seraient parallèles à la direction du magnétisme terrestre, et partout le centre de l'arc se trouverait au zénith ou au nadir magnétique. Mais l'hypothèse d'une constitution rigoureusement homogène de ces cristaux doit paraître bien peu probable. Presque toujours le centre de gravité du cristal ne coïncidera pas avec celui de l'air déplacé, et alors l'axe de la pyramide prendra une direction déterminée, de manière que ces deux centres de gravité se trouvent sur une même verticale.

Le cristal est maintenu dans cette position par une force verticale égale à son poids [1]. Si le courant auroral, qui tend à imprimer à l'axe une direction parallèle à la sienne, vient à agir sur lui, cet axe prendra la direction de la résultante des deux forces qui le sollicitent, et qui est nécessairement comprise dans le plan de ces composantes, c'est-à-dire dans un plan vertical parallèle à la direction du magnétisme. C'est ce plan qu'on est convenu d'appeler *méridien magnétique*.

Il résulte de là que si, pendant la durée d'une aurore boréale, la déclinaison magnétique reste constante, ou n'éprouve que des perturbations peu considérables, le centre et le sommet de l'arc auroral se trouveront constamment dans le méridien magnétique, ou n'éprouveront que de

---

[1] Ou plutôt par un couple dont les deux forces opposées sont verticales. Son bras de levier est la distance des deux centres de gravité.

légères oscillations de part et d'autre de ce plan. C'est, en effet, ce qu'on observe à tous les lieux du globe situés par des latitudes moyennes.

Recherchons maintenant quelle doit être l'influence exercée sur la direction de l'axe auroral, par les grandes perturbations magnétiques qu'on observe dans les régions polaires.

La direction de l'axe auroral étant celle de la résultante d'une force verticale, égale au poids du cristal, et de l'impulsion du courant de matière aurorale qui s'exerce parallèlement au magnétisme terrestre, toutes les perturbations qu'éprouve l'aiguille aimantée changeront nécessairement cette direction. Soit P l'intensité de la résultante de la force verticale et de l'intensité normale du courant auroral, c'est-à-dire que P est la force qui solliciterait l'axe, si aucune force perturbatrice n'agissait. Soit décomposée l'intensité P en deux forces V et H, l'une verticale, et l'autre horizontale. Dans les régions polaires, où l'inclinaison magnétique est très-grande, la composante H a toujours une valeur peu considérable.

Supposons à présent que des forces perturbatrices variables, qu'on peut supposer réduites à une seule force P', viennent à agir et à imprimer une nouvelle direction à l'axe auroral. Décomposons P' en deux forces V' et H', la première verticale, et la seconde horizontale. L'intensité de H' dépend non-seulement de celle de P', mais encore de l'angle que la direction de cette dernière force fait avec l'horizon; et, si cet angle est notablement moindre que l'inclinaison magnétique, la valeur de H' pourra être égale ou même plus grande que celle de H : la résultante de ces deux forces horizontales, H et H', pourra donc faire un grand angle avec la direction de H, qui est celle de la méridienne magnétique. Cette résultante agissant comme force accélératrice continue, dont les effets consécutifs s'accumulent à chaque instant, elle pourra imprimer au méridien

auroral un mouvement azimutal considérable, qui l'écartera d'un grand angle du méridien magnétique. Les membres de la Commission scientifique du Nord ont, en effet, observé des arcs auroraux dont les sommets s'écartaient de 30 à 40 degrés, soit à l'ouest, soit à l'est du méridien magnétique. Dans son premier voyage, le capitaine Ross a aussi vu un arc d'aurore boréale, dont le sommet était à angle droit sur ce méridien.

Il reste à considérer le mouvement de l'axe et du sommet de l'arc dans le plan du méridien auroral.

Soit décomposée la force horizontale H' en deux composantes horizontales, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle au plan du méridien magnétique; désignons cette dernière par H''. L'axe auroral étant sollicité, dans ce plan, par la force verticale $V + V'$ et par la force horizontale $H + H''$, tendra à chaque instant à prendre la direction de leur résultante, laquelle, agissant comme force accélératrice continue, fera prendre à l'axe auroral un mouvement ascensionnel qui pourra lui faire dépasser la direction variable de la force perturbatrice P' et l'entraîner ainsi jusqu'à une certaine limite. Après avoir atteint ce point maximum de déviation et y être resté quelque temps stationnaire, l'axe reviendra sur ses pas par une espèce de mouvement d'oscillation, et se rapprochera de sa direction primitive. Si la force perturbatrice reste dirigée à peu près dans le méridien magnétique, on verra donc, comme les observateurs de Bossekop, « un arc, qui d'abord se sera montré près de l'horizon nord, s'élever graduellement, atteindre le zénith, descendre vers l'horizon austral, y rester quelque temps stationnaire, et puis revenir sur ses pas. Les pieds de l'arc, presque fixes à l'est et à l'ouest de la boussole, paraissent alors tourner autour de ces points comme autour d'une charnière [1] ». (*Aurores boréales*, page 485.)

[1] Ceci ne peut avoir lieu à moins qu'on n'ait à peu près $\rho = 90°$.

Dans la théorie précédente, le rayon angulaire de l'arc auroral étant égal à l'angle dièdre qui mesure l'inclinaison des facettes des pyramides de glace sur le plan de leurs bases, si tous ces cristaux étaient astreints à n'avoir qu'une seule et même forme, de manière à présenter partout et à toutes les époques des pyramides semblables, tous les arcs auroraux auraient des rayons angulaires égaux. Ce résultat est contraire aux observations, comme on peut s'en assurer par les considérations suivantes :

Lorsque le cristal réfléchissant est un prisme droit, les rayons réfléchis sont perpendiculaires à l'axe, le rayon angulaire est égal à 90 degrés, l'arc auroral est une portion de grand cercle et coupe l'horizon en deux parties égales de 180 degrés; tandis que si le cristal est une pyramide, le rayon angulaire est moindre que 90 degrés, et l'arc auroral partage l'horizon en deux parties inégales, l'une plus petite et l'autre plus grande que 180 degrés.

Or, par les latitudes moyennes, l'arc de l'aurore boréale coupe presque toujours l'horizon en deux parties inégales, dont la plus petite est située au nord; mais dans les régions polaires, on a observé un grand nombre d'amplitudes de 180 degrés. Il suit de là qu'il existe au moins deux systèmes de cristaux, les uns prismatiques et les autres pyramidaux.

Pour reconnaître si ces derniers forment un seul système de pyramides semblables, ou s'ils offrent plusieurs de ces systèmes distincts, il n'y a d'autre moyen que de déduire des observations un grand nombre de rayons angulaires auroraux, et de chercher s'ils se réduisent à un seul ou à plusieurs groupes de valeurs.

Avant d'entreprendre cette recherche, il convient d'examiner quelles méthodes on peut employer pour déduire la valeur du rayon angulaire des observations.

Trois points de la circonférence d'un cercle suffisent pour déterminer son rayon. On peut donc obtenir le rayon angulaire d'un cercle de la sphère céleste en mesurant au théodolite les hauteurs et les azimuts de trois ou d'un plus

grand nombre de points de sa circonférence. Cette méthode a été employée par les membres de la Commission scientifique du Nord; mais le peu de durée et la grande mobilité des arcs auroraux dans ces hautes latitudes répandent de l'incertitude sur plusieurs des résultats qu'on peut déduire de leurs observations.

La détermination d'un arc auroral peut encore s'obtenir en comparant les positions de ses points à celles d'étoiles qui se trouvent sur ou près d'un de ses bords. « Si l'on fait concourir quatre ou cinq étoiles très-voisines d'un des bords de l'arc à la détermination de son lieu apparent, la méthode devient aussi précise que le serait une mesure directe des hauteurs coordonnées de l'arc au moyen du théodolite ». (M. Bravais, *Aurores boréales*, page 447.)

On peut également obtenir le rayon angulaire en observant la hauteur du sommet et l'amplitude horizontale de l'arc. Cette méthode peut être très-exacte si les mesures ont été prises avec un instrument, ou déduites de la comparaison aux étoiles.

La valeur du rayon angulaire peut être déduite des observations au moyen des formules suivantes :

$$\text{tang}\,(\rho + z) = \frac{\sin\left(\frac{z' - z}{2}\right)\,\sin\left(\frac{z' + z}{2}\right)}{\sin\left(\frac{k - z}{2}\right)\,\cos\left(\frac{k + z}{2}\right)},$$

z est la distance zénithale du sommet, z' la distance zénithale de deux points correspondants, situés à des hauteurs égales au-dessus de l'horizon; u est la demi-différence des azimuts de ces points, et l'arc auxiliaire k est déterminé par la condition $\sin k = \cos u \sin z'$.

Lorsqu'on a mesuré la hauteur du sommet et l'amplitude horizontale, on obtient ρ par la formule

$$\text{tang}\left(\rho - \frac{1}{2}\,h\right) = \text{tang}^2\,\frac{1}{2}\,p\,\cot\frac{1}{2}\,h\,;$$

h est la hauteur du sommet et p la demi-amplitude.

Parmi les observations anciennes, il n'en existe qu'un petit nombre où les angles nécessaires à la détermination du rayon angulaire aient été mesurés avec quelque précision. Trop souvent les observateurs se sont contentés d'évaluer grossièrement la hauteur et l'amplitude en nombres ronds de dizaines ou de demi-dizaines de degrés. Tous ces résultats ont été exclus de la discussion suivante. Elle est principalement fondée sur des observations faites pendant la grande reprise séculaire de l'aurore boréale, au XVIIIe siècle. On a choisi celles de ces observations où la hauteur et l'amplitude horizontale ont été déterminées avec quelque soin par la comparaison aux étoiles ou mesurées par des instruments. Les valeurs qui s'en déduisent ont été divisées par groupes, en réunissant dans un même groupe toutes celles de ces valeurs qui ne diffèrent entre elles que de 1 degré ou de 1 $\frac{1}{2}$ degré. La valeur moyenne de chaque groupe a été comparée, autant que possible, aux valeurs déduites des observations au théodolite de M. Bravais.

Voici les résultats de cette discussion :

Dans le volume III des anciens *Mémoires des Savants étrangers*, pag. 581, se trouve la description d'une aurore boréale observée à la Haye, le 27 octobre 1754, par l'astronome hollandais Gabry. Le bord supérieur de l'arc, qui était bien terminé, y est comparé avec beaucoup de soin aux étoiles les plus rapprochées, dont les positions, réduites pour l'époque de l'observation, sont consignées dans le Mémoire de Gabry. La carte céleste qui y est jointe montre la position de la zone lumineuse à l'égard de l'écliptique au moment de l'observation. En abaissant des étoiles les plus rapprochées des cercles de latitude sur l'écliptique, et en déterminant graphiquement la différence en latitude entre chaque étoile et le point où cette perpendiculaire coupe le bord supérieur de la zone, on obtient les latitudes et les longitudes de quatorze points, dont les positions sont

représentées, d'une manière très-approchée, par la circonférence d'un petit cercle de la sphère céleste décrite avec une distance polaire de 48° 57′.

Le 27 août 1817, M. Biot a observé aux îles Schetland un arc auroral, dont l'amplitude horizontale, mesurée au cercle répétiteur, était égale à 120° 42′, et dont le sommet s'élevait presque au zénith [1]. Avec ces données, on trouve $\rho = 66° 36'$ [2].

Une observation de C. Christie, à Londres, le 18 novembre 1838 [3], donne $\rho = 77° 41'$; un arc auroral observé par M. Bravais au théodolite, le 21 novembre 1838 [4] donne $\rho = 77° 11'$; une autre observation, du même, le 12 janvier 1839, $\rho = 77° 36'$ [4], moyenne 77° 23′.

Un arc observé par M. Bravais, le 24 janvier 1839 [4], donne 86° 28′.

Si, dans cette série de quatre valeurs de ρ, on divise la tangente de chacune d'elles par la tangente de celle qui la précède, on obtient les résultats suivants :

$$\frac{\operatorname{tang}(66° 36')}{\operatorname{tang}(48° 57')} = 2,012; \quad \frac{\operatorname{tang}(77° 23')}{\operatorname{tang}(66° 36')} = 1,979;$$

$$\frac{\operatorname{tang}(86° 28')}{\operatorname{tang}(77° 23')} = 3,600.$$

En divisant la tangente du premier terme par 2, on trouve

$$\frac{\operatorname{tang}(48° 57')}{2} = \operatorname{tang}(29° 51').$$

Il résulte de ces valeurs que les tangentes de ces quatre

---

(1) *Précis de Physique*, tome II, page 99. La petite incertitude que cette expression laisse sur la hauteur du sommet ne peut avoir une influence notable sur la valeur de ρ, une erreur d'un degré sur la hauteur du sommet n'en produirait qu'une de 9′ sur cette valeur.

(2) Deux observations, l'une de Krafft, à Saint-Pétersbourg, l'autre de Celsius, à Tornea, donnent 65° 58′ et 67° 3′; moyenne, 66° 30′.

(3) *Philos. Trans.*, 1838.

(4) *Aurores boréales*, pages 201, 247 et 98.

rayons angulaires appartiennent, à très-peu près, à une progression géométrique dont la raison est 2 et le premier terme la tangente de 30 degrés. Si l'on désigne par ρ_n le rayon angulaire qui occupe le $n^{ième}$ rang dans cette progression, on aura donc tang $\rho_n = 2^n$ tang 30°, ou, ce qui revient au même, tang $\rho_n = \frac{2^n}{\sqrt{3}}$.

En donnant successivement à n les valeurs 1, 2, 3, 4, etc., et en comparant les valeurs données par la formule à celles qui sont déduites des observations, on trouve :

	ρ_0	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_∞
Formule	30° 0'	49° 6'	66°35'	77°47'	83°48'	86°54'	90°
Observations.		48.57	66.36	77.23		86.28	
Différences...		0. 9	0. 1	0.24		0.26	

Dans une pyramide droite dont la base est un polygone régulier, toutes les faces sont également inclinées au plan de la base ; et la tangente de l'angle qui mesure cette inclinaison est égale à la hauteur de la pyramide divisée par l'apothème de la base. Or, puisque dans un hexagone régulier, inscrit dans un cercle dont le rayon est pris pour unité, l'apothème est égal à $\frac{\sqrt{3}}{2}$, toutes les valeurs exprimées par la formule

$$\text{tang}\, \rho_n = \frac{2^n}{\sqrt{3}}$$

peuvent être construites géométriquement en élevant par le centre d'un hexagone régulier une droite perpendiculaire à son plan, et sur laquelle on prend, à partir de ce centre, une suite indéfinie de divisions respectivement égales aux multiples 1, 2, 4, 8, etc., du rayon du cercle circonscrit à l'hexagone. En joignant les points de division au sommet

de ce polygone, on obtient une suite de pyramides dont les faces font avec la base des angles dièdres mesurés par les valeurs de ρ_1, ρ_2, ρ_3, etc., qui sont celles des rayons angulaires qui résulteraient de la réflexion de la lumière aurorale par ces pyramides.

L'existence dans l'atmosphère de cristaux en forme de prisme à base hexagonale régulière est connue depuis longtemps des météorologistes, par l'observation de la figure des flocons de neige. Le navigateur anglais Scoresby a aussi vu de ces flocons ayant la forme d'une pyramide droite à base hexagonale régulière.

Quant à l'existence de plusieurs systèmes de ces pyramides ayant des hauteurs en progression géométrique double, il n'existe, à ma connaissance, point de résultats de l'observation directe qui tendent à infirmer ou à confirmer sa réalité.

Outre les arcs dont les rayons angulaires appartiennent à la série précédente, la discussion des observations en indique plusieurs autres dont il convient de faire mention. Une observation de MM. Kater et Mol, à Chesfield-Lodge, le 29 septembre 1828 (1), donne $\rho = 78^\circ 50'$; une de Ross, et trois observations anciennes de Maraldi, Cassini, Cramer et de Mairan (2) donnent pour moyenne $\rho = 78^\circ 37'$: moyenne générale, $\rho = 78^\circ 40'$. Deux observations au théodolite de M. Bravais, du 22 janvier et du 1er février 1839 (3), donnent $78^\circ 54'$ et $78^\circ 4'$; moyenne, $78^\circ 29'$. Quelques observations anciennes fournissent aussi des indices d'un rayon angulaire d'environ 60 degrés.

Ces deux valeurs peuvent être représentées par la formule

$$\tang \rho_n = \frac{3^n}{\sqrt{3}} = 3^{n-1}\sqrt{3},$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXIX, page 419.
(2) *Mém.*, Paris, 1726 et 1731, Mairan.
(3) *Aurores boréales*, pages 239 et 248.

on aurait alors $\rho_1 = 60^\circ 0'$, $\rho_2 = 79^\circ 6'$; observation, $\rho_2 = 78^\circ 29'$; différence, $0^\circ 37'$. Ce qui indiquerait des pyramides à base hexagonale régulière, dont les hauteurs en progression géométrique triple partiraient du demi-rayon du cercle circonscrit à l'hexagone.

On trouve encore un groupe de quatre observations faites entre 1726 et 1731 par de Mairan et Cassini [1], elles donnent, par des résultats assez concordants, pour valeur moyenne $\rho = 54^\circ 29'$. Ce rayon angulaire ne peut être représenté par aucune des deux formules précédentes; mais en faisant tang $\rho = \sqrt{2}$, on trouve $\rho = 54^\circ 44'$; différence, 15 minutes. Cette valeur pourrait donc dépendre de la formule

$$\tang \rho_n = \frac{2^n}{\sqrt{2}} = 2^{n-1}\sqrt{2},$$

qui est relative à des pyramides à bases carrées.

Quelques observations semblent aussi indiquer un rayon angulaire d'environ 74 degrés.

Tels sont les résultats que j'ai pu déduire de toutes les observations de l'aurore boréale qui sont venues à ma connaissance. C'est aux observations futures, faites dans des circonstances plus favorables et par des moyens plus exacts, qu'il appartient de décider si ces relations entre les rayons angulaires des arcs auroraux sont des lois de la nature ou seulement des illusions produites par une discussion arbitraire de quantités entachées d'erreurs considérables d'observation.

(1) *Mém.*, Paris, 1726, 1729 et 1739.

ÉTUDES SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

PAR M. H. DEVILLE,
Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon.

EXTRAIT.

SECOND MÉMOIRE (1).

I. — *Combinaison avec l'eau.*

L'essence de térébenthine et quelques-uns de ses isomères ont la propriété de se combiner avec l'eau pour former des corps qui méritent bien le nom d'*hydrates* à cause de la facilité avec laquelle on peut leur enlever cette eau. Mais les réactions singulières que j'ai pu constater en étudiant leurs propriétés doivent les faire considérer comme des combinaisons d'un ordre tout spécial, et qui n'ont pas d'analogues dans l'histoire des produits du même genre.

Ces corps perdent une partie de l'eau combinée par l'action de la chaleur ou l'exposition au vide sec; ils la reprennent, au contraire, au contact de l'air humide.

L'action des réactifs semble indiquer, du moins pour l'essence de térébenthine, que l'hydrate ne contient pas en combinaison l'essence primitive. La combinaison du cam-

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LXXV, page 37. « Après avoir adressé ce Mémoire à messieurs les rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique,* j'ai vu que M. List avait publié en Allemagne (*Annal. der Chem. und Pharm.,* tome XVII, page 362) quelques-uns des faits et un certain nombre des analyses qui vont être rapportés. J'ai lieu de m'étonner que le chimiste allemand n'ait pas pris connaissance de l'extrait de mon travail publié déjà en 1843 (*Revue scientifique,* t. XV, p. 66 et suivantes). Excepté ce qui, dans le Mémoire de M. List, se rapporte au terpinol de M. Wiggers, je ne vois aucun fait qui n'ait été déjà publié très-explicitement par moi dans l'article de la *Revue scientifique* que je viens de citer, seulement l'auteur a adopté une nomenclature qui lui appartient. Je suis d'ailleurs fort heureux que mes expériences et mes analyses aient reçu une pareille confirmation. »

phre, obtenu au moyen de l'hydrate de térébenthine et de l'acide chlorhydrique, en est une preuve. Nous verrons, plus loin, que cette propriété m'a permis de transformer l'essence de térébenthine en essence de citron, ou, tout au moins, en une substance qui en a toutes les propriétés chimiques et l'odeur caractéristique.

On sait depuis longtemps que les essences de térébenthine et de citron laissent quelquefois déposer un corps cristallisé qui, sous le rapport de sa composition, ne diffère de l'essence elle-même que par la présence de 6 équivalents d'eau. C'est à ce résultat qu'ont amené les seules analyses bien faites qui aient été exécutées. Elles sont dues à MM. Dumas et Peligot, qui ont, en effet, trouvé pour les corps cristallisés dans les essences de térébenthine, de basilic, de cardamome, la formule

$$C^{20}H^{22}O^{6} = C^{20}H^{16}, H^{6}O^{6}.$$

Il y a quelques années, M. Wiggers observa que, dans certains médicaments appliqués en médecine vétérinaire et constitués par un mélange d'alcool, d'acide nitrique et d'essence de térébenthine, il se déposait une quantité considérable d'une substance cristallisée, présentant la composition des hydrates analysés par MM. Dumas et Peligot.

Je repris les expériences de M. Wiggers, et je trouvai la proportion la plus convenable des substances à employer pour obtenir, dans un temps assez court, le plus possible d'hydrate d'essence de térébenthine : il faut prendre 4 litres d'essence du commerce, 3 litres d'alcool à 85 centièmes, et 1 litre d'acide nitrique ordinaire. Au bout d'un mois ou six semaines, on peut recueillir déjà 250 grammes de cristaux très-purs; plus tard, il s'en déposera peu à peu plus d'un kilogramme.

Les essences de citron et de bergamote donnent le même résultat quand on les traite de la même manière. L'essence de copahu avec l'alcool nitrique se colore beaucoup, et ne

donne, au bout d'un temps très-long, qu'une quantité de cristaux si petite, que je n'ai pu les soumettre à l'analyse.

Si l'on met en contact de l'essence de térébenthine et de l'acide acétique cristallisable, on ne voit, même après plusieurs années, aucun phénomène se manifester. Les deux corps restent sans se dissoudre et sans se combiner. Mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique au mélange, la dissolution s'opère en quelques jours; bientôt quelques cristaux se déposent. En mettant la liqueur dans le vide, au-dessus d'un vase plein de potasse, et d'un autre plein d'acide sulfurique, les vapeurs d'eau, d'acides nitrique et acétique, d'essence de térébenthine sont absorbées, et il reste une pâte noirâtre dont on peut extraire, au moyen de l'alcool, des cristaux de même forme et de même composition que ceux que l'on obtient avec l'alcool nitrique.

Le rôle que joue l'acide nitrique dans la combinaison de l'eau avec les essences est bien difficile à déterminer. Il faut remarquer que l'acide n'augmente pas la solubilité de l'essence dans l'alcool; au contraire, il la diminue. De l'alcool étendu, de l'alcool presque absolu, de l'alcool aiguisé d'acide acétique n'ont eu aucune action sur l'essence de térébenthine au bout de plusieurs années de contact. Pourtant l'eau pure et les essences se combinent très-lentement, il est vrai, et en très-petite quantité, mais d'une manière constante, dans les vases où l'on conserve ces essences imprégnées d'humidité. Les cristaux ainsi produits, tout en ayant la même composition que les cristaux déposés dans l'alcool nitrique, en diffèrent considérablement par la forme cristalline, comme on le verra plus bas. Il faut remarquer, en outre, que l'hydrate de térébenthine, qui se produit dans un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique, affecte une forme sensiblement différente de celle qu'il prend après la dissolution dans l'alcool et la cristallisation dans ce véhicule. J'aurais été très-curieux d'étudier ces combinaisons diverses, si rapprochées, peut-être dimorphes et chimiquement iden-

tiques. Malheureusement, il est très-difficile de se procurer l'hydrate formé accidentellement dans les vieilles essences, c'est-à-dire le produit analysé par MM. Dumas et Peligot, et j'ai dû renoncer à l'espoir d'en posséder une quantité suffisante pour en faire l'examen, même incomplet.

L'hydrate d'essence de térébenthine est une des substances les plus belles qu'on puisse obtenir à raison du volume, de la perfection, de la limpidité et de l'éclat de ses cristaux : ce sont des prismes droits, à base rectangle.

Cette substance n'exerce aucune action sur le plan de polarisation.

Elle fond à 103 ou 105 degrés, en laissant échapper un peu d'eau; elle ne supporte pas une température supérieure sans changer de composition. Lorsqu'elle vient d'être fondue, elle ne se solidifie pas entièrement par le refroidissement, mais reste molle et filante à la température ordinaire. C'est alors un véritable verre qui est transparent d'abord, puis, au bout de quelque temps, se transforme en une masse de cristaux rayonnés.

A 10 degrés, 100 parties d'alcool à 85 degrés, en dissolvent 14,49.

Sa composition, ainsi que celle des hydrates d'essence de citron et de bergamote, est donnée par les analyses suivantes :

	Observé.			
	I.	II.	III.	Calculé ($C^{20}H^{22}O^{6}$).
Carbone.....	63,2	62,9	63,0	63,2
Hydrogène...	11,7	11,7	11,7	11,6
Oxygène.....	25,1	25,4	25,3	25,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Quand on chauffe l'hydrate d'essence de térébenthine à une température supérieure à son point de fusion, il se décompose très-rapidement en eau et en un nouvel hydrate ne contenant plus que 2 équivalents d'eau qui se vaporise presque entièrement. Le résidu est insensible.

On se souvient que MM. Blanchet et Sell ont trouvé et analysé une substance provenant de l'essence de térébenthine, et à laquelle ils ont assigné la formule $C^{20}H^{16}H^2O^2$. Dans la nomenclature applicable à ces séries de composés, on doit donner à celui-ci le nom de *monohydrate* d'essence de térébenthine, ainsi qu'au produit obtenu en distillant l'hydrate provenant de l'action de l'alcool nitrique sur l'essence de térébenthine.

Enfin, je donnerai le nom de *trihydrate* aux cristaux recueillis dans l'essence de térébenthine humide ou traitée par l'alcool nitrique.

La chaleur n'est pas le seul agent qui puisse servir à transformer le trihydrate d'essence de térébenthine en bihydrate. L'exposition au vide sec produit le même effet. De plus, le trihydrate se reformera lorsqu'après avoir perdu 2 équivalents d'eau de l'une ou de l'autre manière, on le mettra à même de les reprendre en le laissant pendant quelque temps au contact de l'air humide. Cette singulière réaction n'a pas, je crois, d'analogue en chimie organique: on s'étonnera de voir un corps tout à fait insoluble dans l'eau, comme le bihydrate d'essence de térébenthine, absorber de l'eau aux dépens de l'air humide, ainsi que cela résulte d'analyses quantitatives faites avec soin.

Le bihydrate emprunte de l'eau à l'alcool à 85 degrés centigrades, et cristallise dans ce véhicule sous la forme qui convient au trihydrate.

Voici les résultats d'une analyse portant sur du bihydrate récemment préparé au moyen de plusieurs distillations.

	Observé.	Calculé ($C^{20}H^{20}O^4$).
Carbone	69,4	69,76
Hydrogène	11,8	11,63
Oxygène	18,8	18,61
	100,0	100,00

La densité de vapeur confirme la formule que je viens d'écrire.

La densité trouvée est 6,257; le calcul donne 6,01.

Le bihydrate d'essence ne possède aucune réaction acide; chauffé avec de la potasse, il se volatilise sans s'y combiner, quoique sa composition dût faire supposer qu'il aurait les propriétés d'un acide gras.

Le bihydrate d'essence de térébenthine bout à la température fixe de 250 degrés; il est volatil sans résidu.

Lorsqu'on traite le bihydrate ou le trihydrate par l'acide phosphorique anhydre, on obtient une huile incolore que, par la distillation, on sépare facilement en deux autres de volatilité différente : l'une est le térébène, que l'on reconnaît facilement à son odeur, à sa fluidité et à sa composition. Elle donne à l'analyse :

	Observé.	Calculé ($C^{20}H^{16}$).
Carbone......	88,1	88,24
Hydrogène....	11,9	11,76
	100,0	100,00

L'autre huile, visqueuse, bouillant à une température élevée, plus dense que la première, possédant un dichroïsme caractéristique qui la fait paraître tantôt bleue, tantôt incolore, c'est le colophène.

L'analyse a donné

	Observé.	Calculé ($C^{40}H^{32}$).
Carbone......	88,1	88,24
Hydrogène....	11,8	11,76
	100,0	100,00

L'essence de térébenthine se comporte en présence de l'acide phosphorique anhydre absolument de même que ses hydrates : comme eux, elle est transformée en térébène et colophène (1).

(1) L'essence de citron se comporte de la même manière en présence de l'acide phosphorique. Il donne du colophène, que l'on reconnaît facilement à ses propriétés énoncées un peu plus haut, et du térébène, dont j'ai dé-

Si l'on traite l'un des hydrates d'essence de térébenthine par l'acide chlorhydrique, il se sépare de l'eau et il se forme un camphre, c'est-à-dire un chlorhydrate de la partie essentielle combinée avec l'eau. Le produit n'a aucun rapport de composition et de propriétés chimiques avec le camphre solide de térébenthine, mais il paraît identique avec le camphre de citron. Il en a la composition, comme l'établissent les analyses suivantes :

	Observé.				
	I.	II.	III.		Calculé.
C......	57,2	57,7	»	C^{10}......	57,2
H......	8,7	8,8	»	H^{9}......	8,6
Ch.....	34,1	33,7	34,4	Ch......	34,2
	100,0	100,0			100,0

Son point de fusion est le même que celui du camphre de citron, c'est-à-dire 44 degrés. Lorsqu'on chauffe ce chlorhydrate, il se décompose en perdant de l'acide chlorhydrique. Traité par le potassium, il donne naissance à une huile fluide, incolore, dont l'odeur se confond avec celle de l'essence de citron. Lorsque l'on a fait la décomposition à la température la plus basse possible, le produit obtenu possède l'odeur suave du zeste de citron. Lorsqu'au contraire on fait bouillir le camphre, de manière à le priver d'acide le plus possible, que la décomposition par le potassium a eu lieu à une température élevée, l'odeur du produit ressemble à celle du citrène, ou corps résultant de l'action de la chaux sur l'essence de citron (1). Son analyse a fourni les résultats suivants :

---

terminé la capacité de saturation au moyen de l'acide chlorhydrique. Le camphre liquide que j'ai obtenu a été purifié par le carbonate de soude, le charbon animal et le chlorure de calcium.

Les analyses conduisent à la formule

$$C^{40} N^{32}, HCl.$$

(1) Je regrette de ne pas connaître l'action de ce liquide sur le plan de polarisation.

	Observé.	Calculé ($C^{10} H^{8}$).
Carbone	88,04	88,24
Hydrogène	11,82	11,76
Perte.	0,14	»
	100,00	100,00

C'est la composition commune à l'essence de térébenthine et à l'essence de citron.

Dans le traitement de l'essence de térébenthine par l'alcool nitrique, on obtient encore une substance qui peut être considérée comme un hydrate liquide. Après plusieurs années de contact, les matières ne se sont pas dissoutes, et l'essence de térébenthine ne s'est pas entièrement transformée. En portant à 220 degrés l'huile visqueuse et colorée qui nage sur l'alcool nitrique, il passe de l'eau, puis de l'essence, puis un liquide particulier dans la composition duquel il doit entrer les éléments de l'eau, à en juger par les résultats de son analyse, et qui peut-être n'est que du bihydrate liquide de térébenthine impur. Voici les nombres que j'ai obtenus en traitant cette substance :

Carbone.	76,4
Hydrogène.	11,6
Oxygène.	12,0
	100,0

Par analogie, on doit admettre qu'à la température de 200 degrés il ne peut exister un trihydrate liquide. Si l'on suppose dans ce produit la présence d'une huile représentant un hydrate liquide, elle doit avoir pour composition :

C^{20}.	69,8
H^{20}	11,6
O^{4}.	18,6
	100,0

Cette formule appartient au bihydrate solide d'essence de térébenthine.

Conclusions.

1°. L'essence de térébenthine forme, avec l'eau, trois combinaisons bien distinctes :

$C^{20}H^{16}$, H^6O^6;
$C^{20}H^{16}$, H^4O^4;
$C^{20}H^{16}$, H^2O^2 (Blanchet et Sell).

Les deux premières peuvent se transformer l'une dans l'autre aussi souvent qu'on le veut, puisque le vide sec enlève 2 équivalents d'eau au trihydrate, et que l'air humide restitue 2 équivalents d'eau au bihydrate;

2°. Les hydrates de térébenthine donnent, avec l'acide chlorhydrique, de l'eau et du camphre de citron dont on peut retirer une huile qui paraît identique avec l'essence de citron elle-même, ce qui fournit le moyen de transformer l'essence de térébenthine en essence de citron;

3°. Les essences de citron et de bergamote se combinent également avec l'eau, fournissant ainsi des hydrates qui, jusqu'à nouvel examen, paraissent identiques avec le bihydrate d'essence de térébenthine;

4°. Toutes ces substances cristallisent de la même manière, et diffèrent par leur forme de l'hydrate trouvé dans des essences humides, et analysé par MM. Dumas et Peligot.

II. — *Essence d'élémi.*

M. de Bonastre soumit à la distillation sur l'eau la résine élémi, et obtint un principe huileux dont il constata seulement la production.

M. Steinhouse publia, il y a quelques années, une série d'expériences sur les essences d'oliban et d'élémi; leurs résultats parurent en France dans la *Revue scientifique*, et je me hâtai de présenter à l'Académie des Sciences (1) les

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XII, page 184.

recherches que j'avais faites de mon côté sur le même sujet, et qui confirmaient en partie celles de M. Steinhouse. Depuis cette époque, j'ai repris l'étude de l'essence d'élémi, et je consigne dans ce Mémoire les faits que j'ai constatés.

Il existe plusieurs variétés de résine élémi, qui diffèrent entre elles par leur consistance et la quantité de matières ligneuses mélangées accidentellement et intimement avec leur substance. La résine, en effet, est tantôt molle comme un miel épais, tantôt solide et dure, suivant l'intensité de l'altération que le contact de l'air lui a fait subir. On conçoit alors que les quantités d'essence d'élémi produites dans la distillation de la résine puissent, comme le prouvent les nombres de M. Steinhouse, de M. de Bonastre et les miens, varier entre des limites très-étendues. Des résines de bonne qualité m'ont donné plus de 13 pour 100 d'essence.

Après les purifications ordinaires qui s'effectuent très-facilement, l'essence se présente comme un liquide incolore, d'une limpidité et d'une fluidité très-grandes, d'une odeur assez agréable. Sa densité à 11 degrés centigrades est 0,849; son indice de réfraction moyen est 1,4719 à 14 degrés, c'est-à-dire le même que pour l'essence de térébenthine et la plupart de ses isomères. Elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire est de 90°,30; c'est, par conséquent, l'une des substances qui tournent le plus fortement à gauche.

Son point d'ébullition, que j'ai trouvé d'une fixité remarquable (propriété que ne partagent pas toutes les essences), est à 174 degrés centigrades, sous la pression de 755 millimètres. J'ai trouvé, comme M. Steinhouse, à l'essence d'élémi, la composition des essences de térébenthine, de citron, etc.

	Observé.		
	I.	II.	Calculé ($C^{20}H^{16}$).
Carbone.....	88,0	88,1	88,24
Hydrogène ..	11,9	11,9	11,76
Perte........	0,1	»	»
	100,0	100,0	100,00

Sa densité de vapeur est encore la même que celle de l'essence de térébenthine.

La densité trouvée est 4,84. Le calcul donne 4,76.

Contrairement à l'observation de M. Steinhouse, j'ai pu obtenir deux camphres d'élémi, l'un solide et cristallisé, l'autre liquide. Tous les deux ont la même composition et sont isomériques avec les camphres de citron. Voici mes analyses :

	Observé.			
	I.	II.	III.	Calculé ($C^{10}H^{8}$, H Cl).
Carbone.....	57,3	57,3	57,5	57,4
Hydrogène...	8,7	8,7	8,7	8,6
Chlore.......	34,0	34,0	33,8	34,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

La quantité d'acide chlorhydrique qu'absorbe l'essence d'élémi est considérable; elle s'élève à 47,7 pour 100 du poids de l'essence, et, pour obtenir le camphre cristallisé, il faut continuer le courant de gaz jusqu'à ce qu'on ait dépassé beaucoup le moment où la saturation paraît complète. La matière est alors liquide, mais le camphre solide se dépose facilement après que l'excès d'acide s'est échappé au contact de l'air. La rotation de ce camphre est nulle comme celle du camphre de citron, son isomère.

III. — *Essence de gomart.*

La résine de gomart se recueille sur un arbre de la famille des Térébinthacées, connu aux Antilles sous le nom de gommier ou gomart (*Bursera gummifera*, LIN.). Les

échantillons qui m'avaient été envoyés de la Guadeloupe, par mon frère, M. Ch. Deville, m'ont présenté les caractères suivants : La résine était solide, sèche, quoique l'intérieur des fragments fût encore un peu mou. Elle était presque entièrement blanche et à texture cristalline ; quelques cavités qui se rencontraient dans la masse résineuse paraissaient tapissées de cristaux très-petits et très-brillants. Son odeur tient le milieu entre l'odeur de la térébenthine et celle de la résine élémi, par conséquent elle est presque agréable. Elle est peu fusible, et se divise dans l'eau bouillante en une multitude de grains visqueux.

Lorsqu'on la distille avec de l'eau, la résine de gomart perd lentement son essence et n'en laisse échapper que 4,7 pour 100 de son poids environ. L'huile obtenue est toujours colorée. On la purifie en la laissant longtemps en contact avec de la potasse solide, la traitant par le potassium et la distillant ensuite. On obtient alors une huile incolore d'une limpidité parfaite.

L'odeur de l'essence de gomart rappelle beaucoup celle de l'essence de térébenthine. Leur composition, la condensation de leurs éléments est la même.

	Observé.			
	I.	II.	III.	Calculé ($C^{10}H^{8}$).
Carbone	88,2	»	88,0	88,24
Hydrogène	11,8	11,82	11,9	11,76
			+ 0,1	
	100,0		100,0	100,00

La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,70. Le calcul donne 4,76.

La capacité de saturation de l'essence de gomart la rapproche de l'essence de citron. Si l'on traite la première de ces huiles par l'acide chlorhydrique, on obtient deux produits très-difficiles à séparer. On refroidit fortement le produit brut pour pouvoir séparer, au moyen de papiers

absorbants, un camphre solide, cristallisé en aiguilles soyeuses d'un blanc éclatant. Il est isomérique avec le camphre de citron.

255 grammes de matière ont donné 227 d'eau et 600 d'acide carbonique.

	Observé.	Calculé.
Carbone......	57,4	57,4
Hydrogène....	8,8	8,6
Chlore........	33,8	34,0
	100,0	100,0

C'est donc un composé de la forme $C^{10} H^{9}, Cl H$.

ANALYSE DE L'EAU DE LA MÉDITERRANÉE SUR LES COTES DE FRANCE;

Par M. J. USIGLIO.

L'analyse de l'eau de la mer a attiré à diverses reprises l'attention des chimistes. L'importance que présente l'étude de ces eaux, au point de vue de la physique du globe, a été augmentée, dans ces derniers temps, par l'application qu'on a pu faire des eaux mères des salines à l'extraction de certains produits employés dans les arts.

La Méditerranée, sur les côtes de France, est celle de ces mers qui alimente les usines les plus importantes, et qui, à ce titre, mérite le plus d'attirer l'attention des chimistes. L'analyse de ses eaux a été publiée plusieurs fois, mais cette étude n'a jamais été faite d'une manière suffisamment précise. Bouillon-Lagrange et Vogel n'ont pas dosé la potasse, ni pu indiquer les proportions de brome; et M. Laurent, ne disant rien du brome, quoiqu'il fût découvert quand il a fait son travail, indique un chiffre beaucoup trop faible pour la potasse. Il était important de reprendre ces recherches, en modifiant les procédés connus toutes les fois que cela serait utile pour augmenter leur sen-

sibilité ou leur précision. C'est ce qu'on a tenté de faire dans l'analyse dont les détails sont consignés dans ce Mémoire.

L'eau de la mer a été prise à l'occident et au pied de la montagne de Saint-Clair, à 4000 mètres environ du port de Cette, et devant la fabrique de produits chimiques de Villeroy. Des essais préliminaires ont fait connaître que la composition de l'eau de mer sur la côte est variable jusqu'à une grande distance. Ainsi, au mois de juin, l'eau du large marquant 3°,5 à l'aréomètre de Beaumé, l'eau prise à 50 mètres de la côte marquait 4 et 4°,5. Les résultats des analyses de l'eau recueillie, soit à cette distance, soit à des distances même plus considérables, ont toujours été discordants. Ils n'ont été comparables que lorsqu'on a pris l'eau de mer loin de la côte et de l'influence de toute cause perturbatrice.

Les deux échantillons sur lesquels on a opéré ont été pris la nuit, l'un, n° 1, à 3000 mètres de la côte, à 1 mètre de profondeur; et le second, n° 2, à 5000 mètres et à la même profondeur. La densité de cette eau a été déterminée au moyen d'un volume constant, à température constante, par le procédé indiqué par M. Regnault, et avec toutes les précautions nécessaires pour éviter toutes chances d'erreur. On a trouvé qu'elle était de 1,0258 à 21 degrés centigrades; celle de l'eau distillée, à la même température, étant 1. Cette densité correspond à 3°,5 de l'aréomètre de Beaumé.

Analyse chimique.

La nature des principaux éléments de l'eau de mer est connue depuis longtemps. On sait qu'elle contient :

Acides.	Bases.
Acide chlorhydrique ou chlore;	Potasse;
Acide bromhydrique ou brome;	Soude;
Acide sulfurique;	Magnésie;
Acide carbonique combiné.	Chaux;
	Oxyde de fer.

Il a paru convenable de déterminer directement, excepté pour l'acide carbonique combiné et l'oxyde de fer, la proportion de chacun de ces principes dans l'eau de mer elle-même, et non dans le résidu de son évaporation : par ce moyen, chaque partie de l'analyse était aussi simple que peut l'être une opération de ce genre.

Chlore et brome. — Le chlore et le brome ont tant de ressemblance, qu'il n'est pas facile de doser avec exactitude les proportions de ces deux corps, dans un mélange donné. Deux procédés ont été indiqués comme propres à atteindre ce but. Celui qu'a recommandé M. Henry, est fondé sur l'insolubilité du chlorure de baryum dans l'alcool, et la solubilité du bromure dans ce même véhicule; mais il ne paraît fournir des résultats satisfaisants que lorsque la quantité relative du brome n'est pas inférieure à une certaine limite. En l'appliquant à l'analyse de l'eau de la mer, qui contient très-peu de brome et beaucoup de chlore, il ne m'a pas donné des résultats comparables.

Le deuxième procédé de dosage est indirect. Le chlore et le brome sont précipités sous la forme de chlorure et de bromure, mélange dont on détermine le poids. On détermine ensuite, soit le poids de l'argent que renferme ce précipité, soit la perte de poids que l'on éprouve en traitant ce mélange par le chlore. En combinant cette détermination avec les poids atomiques du chlore et du brome, on arrive à doser l'un et l'autre de ces corps. J'ai mis en pratique ce procédé de la manière suivante :

L'eau de mer, fortement acidulée par l'acide nitrique pur, est traitée par le nitrate d'argent en excès. Le mélange de chlorure et bromure qui forme le précipité est desséché complétement : il forme alors une masse dure, cohérente, et cependant assez poreuse, qui, placée dans un verre à pied à fond très-étroit, sur du zinc pur, est traitée par l'acide sulfurique étendu. La réduction par l'hydrogène naissant se fait très-lentement à cause de la cohésion des

sels d'argent : elle dure souvent quarante-huit heures, et il est nécessaire d'ajouter, de temps en temps, de l'acide sulfurique.

Lorsqu'elle est terminée et que le zinc est complétement dissous, l'argent pur qui reste dans le verre est lavé avec précaution et pesé.

On pourrait craindre que quelques parcelles de chlorure ou de bromure enveloppées au centre de la masse cohérente n'eussent échappé à l'action réductrice de l'hydrogène naissant, ce qui altérerait l'exactitude du résultat.

Pour être certain qu'on a évité cette chance d'erreur, on dissout l'argent obtenu par l'acide nitrique pur, qui ne doit laisser aucun résidu insoluble. Le nitrate d'argent obtenu fournit d'ailleurs, quand on le précipite par l'acide chlorhydrique, du chlorure d'argent pur dont le poids sert de vérification à la première détermination.

Ce procédé, appliqué à l'analyse de l'eau de la mer, a donné les résultats suivants.

Vingt-cinq grammes d'eau de mer ont fourni un mélange de chlorure et de bromure dont le poids a été :

		gr	gr
Échantillon n° 1, pris à 3 000^{m} de la côte.	1re opération.	2,094	Moy. 2,0946
	2e opération.	2,095	
Échantillon n° 2, pris à 5 000^{m} de la côte.	1re opération.	2,095	
	2e opération.	2,0945	

On déduit de ces nombres :

Brome................ 0,0108
Chlore............... 0,5117

et pour 100 grammes d'eau de mer :

Brome................ 0,0432
Chlore............... 2,0468

Acide sulfurique. — Pour déterminer la quantité d'acide sulfurique, 200 grammes d'eau de mer ont été acidulés par l'acide chlorhydrique, tenus pendant une heure à la tem-

pérature de l'ébullition et précipités par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryte obtenu pesait :

Échantillon n° 1.	1re opération.	1gr,412	Moy. 1gr,4114
	2e opération.	1,410	
Échantillon n° 2.	1re opération.	1,4115	
	2e opération.	1,412	

On en déduit que 100 grammes d'eau de mer contiennent 0gr,242 d'acide sulfurique anhydre.

Ce chiffre a été vérifié par une autre expérience faite au moyen des liqueurs titrées. La liqueur employée contenait 0gr,1 de chlorure barytique cristallisé par centimètre cube de liquide. L'opération était terminée par une liqueur dix fois moins chargée de sel. Pour opérer sûrement et rapidement, il convient d'aciduler la liqueur par l'acide chlorhydrique, et de porter le liquide à l'ébullition à chaque addition de liqueur titrée.

Cinquante grammes d'eau de mer ont donné les résultats suivants :

Échantillon n° 1.	1re opération.	3cc,7	Moyenne. 3cc,675
	2e opération.	3,6	
Échantillon n° 2.	1re opération.	3,7	
	2e opération.	3,7	

On en déduit que 100 grammes d'eau de mer contiennent 0gr,243 d'acide sulfurique anhydre, résultat presque identique avec le précédent.

Chaux. — La quantité de chaux contenue dans l'eau de mer a été déterminée par le procédé qui est décrit dans tous les traités d'analyse. L'eau de mer avait été débarrassée de son acide carbonique par une ébullition avec de l'acide chlorhydrique, prolongée jusqu'à réduction d'un tiers du volume, ce qui ne détermine aucun dépôt dans le liquide. On y a ajouté de l'ammoniaque en excès, puis du chlorhydrate d'ammoniaque, pour empêcher le dépôt des sels

magnésiens. Cela fait, on a suivi dans tous les détails le procédé connu, en apportant à toutes les parties de l'opération un soin minutieux, qui est indispensable, à cause de la faible proportion de chaux qu'il y a dans l'eau de la mer.

Cinq cents grammes d'eau ont donné :

Échant. n° 1.	1re opér.	Carbon. de chaux.	0gr,563	Moy. 0gr,563
	2e opér.	»	0,5635	
Échant. n° 2.	1re opér.	»	0,5625	
	2e opér.	»	0,563	

Il en résulte que 100 grammes d'eau de mer contiennent 0gr,0623 de chaux.

Magnésie. — Les eaux de filtration et de lavage des opérations précédentes ont été recueillies, concentrées à une température voisine de l'ébullition et traitées par le phosphate sodique et de l'ammoniaque en excès. Le précipité formé au bout de vingt-quatre heures, recueilli, lavé avec de l'eau ammoniacale, desséché et calciné, pesait :

Échant. n° 1.	1re opér.	Pyrophosphate magnésiq.	3gr,012	3gr,015
	2e opér.	»	3,016	
Échant. n° 2.	1re opér.	»	3,015	
	2e opér.	»	3,018	

De cette moyenne on conclut que 100 grammes d'eau de mer contiennent 0,223 de magnésie; les différences que l'on trouverait en prenant les valeurs extrêmes, produiraient des variations de 2 milligrammes en plus ou en moins sur cette évaluation du poids de la magnésie.

Potasse. — Wollaston a signalé le premier l'existence de la potasse dans l'eau de la mer, et rien n'indiquait alors que ce fait pût avoir des résultats pratiquement utiles. Ce n'est que depuis les travaux de M. Balard sur l'exploitation des eaux mères des salines, que l'on a su qu'il était possible de retirer assez de potasse de l'eau de la mer pour

pouvoir l'employer dans l'industrie. Avant peu, sans aucun doute, cette source de potasse remplacera le produit de la lixiviation des cendres des végétaux. Mais la proportion de potasse contenue dans l'eau de la mer est très-faible, et son extraction n'est possible que par suite de la cencentration très-considérable que subissent les eaux avant le commencement des dépôts qui contiennent cette base.

Cette exiguïté de proportion des sels de potasse relativement à celle des autres sels et notamment des sels de soude, est la principale cause des obstacles que l'on rencontre dans cette partie de l'analyse de l'eau de mer. Si l'on suit le procédé indiqué pour la détermination exacte de la potasse, on ne peut pas manquer d'avoir des résultats erronés pour l'eau de mer, et d'arriver pour la potasse à un chiffre beaucoup trop élevé à cause de la surabondance du chlorure sodique, duquel il est difficile de débarrasser le précipité.

Voici la marche qui a paru conduire plus sûrement au résultat cherché.

L'eau de mer est débarrassée de son acide sulfurique par l'addition d'un léger excès de chlorure barytique; le liquide filtré réuni aux eaux de lavage du précipité est traité par du carbonate sodique un peu en excès, pour éliminer la baryte et la magnésie qu'il contient. On le fait bouillir longtemps, afin de décomposer les carbonates doubles qui auraient pu se former; on filtre bouillant, on lave avec de l'eau bouillante, puis on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, afin de décomposer le carbonate sodique en excès.

Dans cet état, la liqueur ne contient plus que de la potasse, de la soude, des acides chlorhydrique et bromhydrique. On évapore à un feu doux, puis au bain-marie, jusqu'à l'apparition de quelques cristaux à la surface. On ajoute alors du chlorure platinique en fort excès, et l'on continue à évaporer pour provoquer le dépôt de chlorure double. On peut alors suivre deux méthodes différentes.

Par la première, qui est la plus expéditive, on traite le liquide amené à ce point par de l'alcool faible, et on laisse reposer pendant douze heures dans un verre à pied, fermé par un obturateur. On obtient ainsi, si l'on a bien opéré, un dépôt de chlorure platinicopotassique mélangé avec un peu de chlorure platinicosodique, et un peu de sel marin. La liqueur au-dessus du précipité doit être fortement colorée en jaune. On verse le tout sur un filtre taré; on lave avec de l'alcool faible jusqu'à ce que la coloration du liquide ait bien diminué, ce qui enlève le sel marin qui existe, et on continue à laver avec de l'alcool absolu qui dissout le chlorure platinicosodique et finit par passer incolore. Le précipité restant sur le filtre n'est plus que du chlorure platinicopotassique; il est séché longtemps à l'étuve, puis au bain-marie, et de son poids on peut déduire celui de la potasse correspondante.

Dans la seconde méthode, la liqueur et le précipité sont repris par de l'alcool à 80 pour 100, puis laissés en repos pendant quelques heures. Le dépôt abondant qui se forme est mis sur un filtre et lavé à l'alcool à 80 pour 100, jusqu'à ce que la liqueur passe incolore. On a alors sur le filtre un mélange de sel marin et de chlorure platinicopotassique. Ce mélange est redissous dans de l'eau chaude, et l'on recommence, sur cette nouvelle dissolution concentrée au bain-marie, un traitement analogue à celui qu'on a déjà employé. On ajoute un fort excès de chlorure platinique; on continue l'évaporation jusqu'à ce que la cristallisation apparaisse, on reprend alors par l'alcool à 80 pour 100. On laisse en repos, on filtre, on lave avec le même alcool, et l'on termine par un lavage par l'alcool absolu.

Le précipité final ainsi obtenu est du chlorure double platinicopotassique, et l'on peut de son poids déduire celui de la potasse contenue dans l'eau de mer.

Il est bon de vérifier le résultat auquel on parvient par l'une ou l'autre de ces méthodes. Le moyen le plus sûr pour

cela est de réduire avec précaution le chlorure platinicopotassique. Le résidu repris par l'eau chaude et lavé n'est que du platine. De son poids on peut déduire le poids cherché pour la potasse et le poids du chlorure platinicopotassique pur qu'il représente et dès lors celui de la potasse. Enfin, une nouvelle analyse faite sur les eaux du lavage de ce platine, eaux qui doivent être complétement incolores, et qui contiennent toute la potasse à l'état de chlorure, peut donner une nouvelle vérification de l'opération.

En opérant ainsi, on obtient les résultats suivants pour 200 grammes d'eau de mer :

Première méthode par l'alcool faible.

Chlorure platinicopotassiq.	1re opérat.	0,3290	Moy. 0,3288
	2e opérat.	0,3283	

On en déduit 0,0317 de potasse pour 100 grammes d'eau de mer.

Seconde méthode par l'alcool à 80 *pour* 100.

Chlorure platinicopotassiq.	1re opérat.	0,331	Moy. 0,3315
	2e opérat.	0,332	

On en déduit 0,0320 de potasse pour 100 grammes d'eau de mer.

Ce dernier résultat doit être plus exact que le précédent dans lequel un peu de chlorure platinicopotassique peut avoir été entraîné par l'alcool faible. Il a d'ailleurs été vérifié par le poids du platine. Les précipités des deux opérations ont été réunis et calcinés ensemble. Le poids du platine métallique a été de 0gr,266, d'où l'on déduirait que 100 grammes d'eau de mer contiennent 0,318 de potasse.

Acide carbonique et oxyde ferrique. — Les carbonates et l'oxyde ferrique ne peuvent pas être dosés directement dans l'eau de mer.

L'ébullition de l'eau de mer prolongée pendant plusieurs

heures pour chasser l'acide carbonique libre, ne donne pour résultat qu'un précipité de 0^{gr},31 à 0,32 de carbonate de chaux pour 5 litres d'eau de mer. Cette quantité étant en désaccord avec le résultat d'autres recherches, on a ainsi été conduit à opérer de la manière suivante, pour recueillir la totalité du carbonate de chaux :

On a pris 5 litres d'eau de mer pesant 5 129 grammes, on les a placés dans une étuve bien close, et on les a évaporés graduellement en recueillant les précipités formés à différents degrés de concentration. Lorsque l'eau a été réduite à environ moitié de son volume et qu'elle marquait 7°,1 à l'aréomètre, il s'est formé un précipité qui, recueilli avec le plus grand soin, pesait 0,336. L'analyse de cette matière, faite par les procédés connus, a démontré qu'elle se composait de 0,321 de carbonate calcique avec des traces de magnésie, et 0,015 d'oxyde ferrique.

En continuant l'expérience, on n'a remarqué aucun nouveau dépôt sensible jusqu'à ce que l'eau ait été évaporée au cinquième environ de son volume primitif et ait marqué 16°,75 à l'aréomètre. Alors le nouveau dépôt qui s'était formé pesait 3,065 et contenait 2,800 de sulfate calcique mêlé avec 0,265 de carbonate. Le carbonate calcique avait donc été retenu dans la dissolution, et il a été entraîné par la précipitation des premières parties de sulfate calcique, comme l'oxyde ferrique paraît avoir été entraîné par le premier dépôt de carbonate.

En effet, les dépôts formés au delà de 17 degrés ne contenaient plus de carbonates.

Il résulte de ces faits :

1°. Que 5 129 grammes d'eau de mer contiennent 0,586 de carbonate calcique, par suite que 100 contiennent 0,0114 de carbonate calcique correspondant à 0,005 d'acide carbonique ;

2°. Que la même eau contient 0^{gr},015 d'oxyde ferrique, et que 100 en contiennent 0,0003.

Soude. — Le poids de la soude a été déduit des quantités des autres éléments, déterminées comme il vient d'être indiqué. En admettant un arrangement quelconque entre les acides et les bases pour former des sels neutres, on arrive à avoir un excès d'acide qui ne peut être neutralisé que par la soude, et dont la quantité sert à calculer le poids de cette base.

Ainsi on a admis l'ordre suivant, qui est le plus probable : 1° oxyde ferrique; 2° carbonate calcique; 3° sulfate calcique; 4° sulfate magnésique; 5° chlorure magnésique; 6° chlorure potassique; 7° bromure sodique; 8° chlorure sodique.

En calculant les quantités des éléments qui peuvent composer les 6 premiers sels, il reste un poids libre de $0^{gr},0432$ pour le brome, et de 1,7854 pour le chlore qui correspondent au sodium :

Pour le brome.....	0,0124	Total du sodium...	$1^{gr},1694$
Pour le chlore.....	1,1570		

Le poids correspond à une quantité de $1^{gr},577$ de soude pour 100 grammes d'eau.

On peut vérifier ce résultat par le procédé suivant :

On débarrasse 100 grammes d'eau de mer de la chaux qu'ils contiennent par l'oxalate ammonique; on évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par l'acide sulfurique pur dans un creuset en biscuit nettoyé par l'acide sulfurique, calciné et lavé. Pendant la calcination de la matière dans le creuset, on y projette des fragments de carbonate ammonique pour chasser complétement l'acide sulfurique en excès et décomposer les bisulfates. Cette opération a pour objet de transformer tous les sels en sulfates. Leur poids a été trouvé être $4^{gr},316$.

Les sels calcinés ont été ensuite repris par l'eau distillée chaude, avec laquelle on lave bien le creuset. La liqueur a été divisée en deux parties égales, qui ont été analysées

séparément. La première partie qui a servi à doser l'acide sulfurique a donné pour la liqueur totale un poids de 2gr,498 d'acide sulfurique. La seconde a servi au dosage de la magnésie, pour laquelle on a trouvé 0,220.

Le poids de magnésie correspond à l'acide sulfurique...	0,427
Le poids 0,032 trouvé pour la potasse correspond à SO^3.	0,027
Total..............	0,454
Déduisant cette quantité du poids total de l'acide......	2,498
On trouve pour le poids de l'acide combiné à la soude..	2,044

Ce poids correspond à 1gr,171 de sodium, poids qui diffère très-peu du poids qui est donné ci-dessus.

Résumé.

On peut résumer les résultats obtenus dans cette analyse dans la forme hypothétique représentée par le tableau suivant :

INDICATION DES SELS.	ÉLÉMENTS.	POIDS OBTENUS pour 100 gr. d'eau de mer.		POIDS pour 1 litre d'eau.	OBSERVATIONS.
Oxyde ferrique..........	....	....	0,0003	gr 0,003	***Sulfate de chaux.***
Carbonate calcique......	Acide carbonique.	0,0050	0,0114	0,118	**Sulfate hydraté à 2 équivalents d'eau.... 0,1716**
	Chaux..........	0,0064			**Et par litre........................ 1,76**
Sulfate calcique.........	Acide sulfurique..	0,0798	0,1357	1,392	***Sulfate de magnésie.***
	Chaux..........	0,0559			**Sulfate hydraté à 7 équivalents d'eau.... 0,5051**
Sulfate magnésique.....	Acide sulfurique..	0,1635	0,2477	2,541	**Et par litre........................ 5,181**
	Magnésie........	0,0842			***Chlorure magnésique.***
Chlorure magnésique....	Chlore..	0,2374	0,3219	3,302	Acide chlorhydrique correspondant..... 0,2441 Magnésie.............................. 0,1381
	Magnésium......	0,0845			Et par litre... { Acide chlorhydrique. ... 2,504 Et par litre... { Magnésie................ 1,406
Chlorure potassique......	Chlore..........	0,0240	0,0505	0,518	***Chlorure potassique.***
	Potassium.......	0,0265			**Potasse correspondante. .... 0,032** **Et par litre......................... 0,328**
Bromure sodique........	Brome..........	0,0432	0,0556	0,570	***Bromure et chlorure sodique.***
	Sodium.........	0,0124			
Chlorure sodique......	Chlore.........	1,7854	2,9424	30,182	**Ensemble soude correspondante......... 1,577**
	Sodium........	1,1570			**Et par litre.. .... 16,177**
			3,7655	38,625	
Eau....................	....	....	96,2345	987,175	
Poids total..............			100,0000	1025,800	

Poids des sels fixes; vérification. — La vérification de cette analyse consiste dans la détermination directe des sels fixes contenus dans l'eau de la mer. Pour l'exécuter, on a évaporé à siccité, avec un grand soin à cause de la décrépitation du sel, 50 grammes d'eau de mer dans un creuset que l'on pouvait fermer avec un couvercle bien ajusté. L'évaporation a été poussée jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique commençât à se dégager, ce que l'on reconnaissait aisément par de l'ammoniaque. Le creuset refroidi dans une atmosphère d'air sec et pesé rapidement, a donné :

Échantillon n° 1.	1re opérat.	1,915	Moyenne..... 1,912
	2e opérat.	1,910	et pour 100 grammes
Échantillon n° 2.	1re opérat.	1,911	Moyenne..... 3,824
	2e opérat.	1,912	

Le résidu, dans cet état, représente l'ensemble des sels fixes, plus l'eau retenue par le chlorure magnésique, et nécessaire pour empêcher sa décomposition.

Pour connaître le poids réel des sels anhydres, il faut pousser la dessiccation jusqu'au rouge naissant, et prolonger l'action de cette température jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se dégager. Vers la fin, il convient d'incliner le creuset sur la lampe, afin de favoriser la sortie de l'acide et son remplacement par de l'air. Le creuset est ensuite fermé, refroidi dans l'air sec et pesé rapidement. Quatre de ces expériences ont donné les nombres 1,789, 1,792, 1,791, 1,790.

La moyenne pour 100 grammes d'eau de mer est de 3,5810.

Les résidus de ces calcinations ont été réunis deux à deux pour que leur poids fût plus considérable, et correspondît directement avec 100 grammes d'eau de mer, et ont été ensuite repris par l'eau bouillante. Ils ont laissé un résidu qui, filtré et lavé, pesait 0,1375, 0,1395 ; moyenne 0,1385. Ce précipité est formé de magnésie presque pure.

Cette magnésie contient 0gr,0537 d'oxygène emprunté à

l'eau, et qui, dans les sels fixes du tableau ci-dessus, doit être remplacé par 0,2381 de chlore, lequel s'est dégagé sous forme d'acide chlorhydrique.

Donc, pour trouver le poids réel des sels anhydres du tableau, il faut, au poids du résidu......... $\overset{gr}{3},5810$
ajouter le poids du chlore qui s'est dégagé...... 0,2381
3.7191
et retrancher le poids de l'oxygène qui s'est fixé à la place du chlore sur le magnésium.......... 0,0537
il restera les sels fixes......................... 3,7654
poids presque identique avec celui que fournit l'analyse détaillée.

Cette expérience permet aussi de contrôler la première pesée. En effet, la quantité 0,1385 de magnésie correspond à acide chlorhydrique........................ 0,245
qui, ajouté avec le poids du résidu de la calcination 3,587
donne le poids du sel desséché avant la perte d'acide chlorhydrique............................... 3,826
poids qui s'accorde avec celui trouvé ci-dessus.

L'analyse dont on vient de donner les détails contient tout ce qu'il est utile de connaître pour les besoins de l'industrie. Pour que ces résultats eussent l'importance scientifique que mérite un pareil sujet de recherches, il faudrait qu'elle fût vérifiée à plusieurs reprises par d'autres travaux faits soit sur l'eau du même lieu, soit sur l'eau prise en différents points de la Méditerranée. Mais, sans attendre ce complément désirable, on pourra trouver une vérification des résultats, dans des recherches sur les phénomènes qui résultent de l'évaporation spontanée des eaux de la mer, recherches qui seront le sujet d'un second Mémoire.

Les résidus de cette évaporation, recueillis à différentes époques et analysés avec précision, formeront une analyse de l'eau de la mer établie sur une beaucoup plus grande

échelle que celle que l'on vient de voir, puisqu'elle se rapporte ainsi à des volumes considérables d'eau de mer.

Cette concentration a déjà été indiquée comme indispensable pour faire connaître la proportion de carbonate calcique et d'oxyde ferrique; mais un procédé analogue n'est pas applicable à la recherche de tous les corps qui sont en très-faible proportion dans l'eau de mer, parce que ces derniers sont entraînés en quantités très-petites par la cristallisation des sels abondants, et sont au moins aussi difficiles à atteindre dans les derniers résidus de l'évaporation que dans l'eau de mer elle-même. Certains corps, d'ailleurs, nuisent aux réactions qui doivent manifester la présence d'autres corps. Ainsi le brome, en quantité convenable, empêche de reconnaître la présence de l'iode. Quelque soin qu'on apporte à l'expérience, l'iode cesse d'apparaître dans un liquide dont 10 centimètres cubes contiennent 0,06 de bromure pour 0,0002 d'iodure : il est, au contraire, facilement reconnaissable lorsque le brome est au-dessous de cette limite. On peut même, à volonté, rendre possible ou impossible la coloration bleue de l'amidon, en ajoutant successivement et à plusieurs reprises dans un liquide, tantôt de l'iodure, tantôt du bromure.

L'iode, qu'aucune recherche n'a pu encore manifester dans l'eau de la mer, quoiqu'il y existe certainement, puisque tous les corps organisés de la mer en contiennent, ne peut donc être reconnu et dosé que lorsqu'on sera parvenu à débarrasser les eaux de la mer des bromures qui nuisent à la réaction. Mais cette recherche est d'un intérêt secondaire en comparaison de celle des sels qui peuvent être employés dans l'industrie, et dont l'étude est le but principal de ce Mémoire et de ceux dont il sera suivi.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1849.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	760,92	+15,6		760,40	+18,2		759,94	+19,5		759,40	+16,0		+21,1	+10,6	Nuageux...........	N.
2	757,46	+18,0		757,36	+20,6		757,47	+20,9		759,96	+15,6		+22,0	+11,0	Couvert.............	O. S. O.
3	757,55	+20,0		755,89	+23,0		754,64	+25,0		753,86	+19,0		+25,4	+ 9,8	Beau................	S. O. fort.
4	753,84	+16,7		753,64	+18,0		752,63	+17,8		749,82	+13,1		+18,8	+10,0	Couv.; gouttes de pl.	S. O.
5	753,05	+16,5		754,91	+18,4		755,87	+19,9		759,10	+14,5		+20,9	+12,2	Très-nuageux.........	O.
6	761,82	+21,0		761,79	+21,6		761,47	+22,5		761,22	+17,0		+22,9	+10,8	Beau	S. E.
7	760,05	+23,5		759,22	+24,9		758,39	+26,6		758,15	+21,8		+27,4	+12,3	Beau...............	S. S. E.
8	758,97	+27,8		759,10	+30,2		758,94	+30,8		760,58	+21,4		+31,5	+18,0	Beau, légers nuages. .	S. S. O.
9	761,53	+22,5		761,19	+26,1		760,90	+28,0		762,58	+21,6		+27,7	+16,1	Beau...............	O. N. O.
10	763,97	+20,7		763,62	+22,8		763,15	+23,6		763,45	+18,8		+24,0	+14,7	Beau...............	E. N. E.
11	763,11	+19,2		762,69	+23,2		762,18	+25,0		762,75	+21,0		+25,1	+12,4	Beau...............	N. E.
12	762,70	+20,0		761,81	+23,0		760,66	+24,2		760,50	+20,1		+24,7	+14,0	Beau...............	N. E. fort.
13	759,50	+20,8		758,79	+23,4		758,05	+25,0		758,75	+20,5		+26,0	+14,0	Beau...............	N. N. E. fort.
14	759,09	+21,9		758,69	+24,0		757,79	+25,2		757,35	+22,0		+25,7	+14,8	Beau...............	E. fort.
15	757,79	+18,3		757,04	+23,6		756,70	+25,2		757,11	+21,0		+25,8	+13,3	Beau, quelq. vapeurs	N. N. E.
16	757,43	+21,0		756,59	+24,6		756,14	+24,6		756,22	+19,0		+25,6	+14,7	Nuageux............	N. E.
17	755,55	+23,0		754,56	+26,3		753,64	+27,8		753,22	+20,9		+28,6	+14,7	Nuageux............	S. O.
18	752,67	+18,8		752,40	+21,2		751,97	+22,0		752,14	+15,6		+22,8	+16,1	Nuageux............	O. fort.
19	751,21	+17,8		750,50	+20,3		750,74	+19,0		749,60	+15,4		+21,7	+12,8	Nuageux............	O. fort.
20	746,64	+16,1		746,47	+18,7		747,61	+17,8		751,89	+13,0		+20,1	+12,3	Couvert............	O. S. O.
21	754,99	+16,2		755,90	+17,4		756,57	+20,0		758,58	+14,3		+20,2	+ 9,7	Couvert............	S. O.
22	760,96	+17,2		760,88	+20,3		759,31	+22,4		759,69	+16,6		+22,6	+10,7	Nuageux............	S. O.
23	754,85	+21,4		752,96	+23,2		752,06	+24,3		752,68	+14,9		+24,3	+10,7	Couvert............	S.
24	749,29	+15,6		748,21	+14,8		747,43	+16,0		747,97	+13,0		+16,7	+12,9	Couvert, pluie.......	S.
25	747,99	+17,5		748,29	+13,8		748,31	+18,9		749,82	+14,9		+19,1	+10,7	Couvert, pluie abond.	S. S. O. fort.
26	750,96	+18,3		750,49	+19,2		749,43	+15,7		750,96	+14,0		+20,5	+12,8	Couv., qq. éclaircies.	S. S. O fort.
27	757,09	+16,2		757,32	+19,8		757,78	+21,6		759,64	+15,0		+21,8	+11,9	Très-nuageux........	O. S. O.
28	760,09	+18,8		759,22	+22,9		758,53	+23,6		757,63	+17,4		+25,6	+11,8	Très-nuageux........	S. O.
29	756,18	+23,0		755,31	+24,5		754,71	+24,0		755,00	+19,1		+25,2	+12,7	Très-nuageux........	S. O.
30	753,47	+16,5		753,39	+19,4		752,74	+20,0		751,60	+18,6		+20,4	+14,7	Couvert, pluie.......	S. O.
31	755,17	+17,1		755,40	+20,3		755,77	+20,6		757,49	+15,4		+21,2	+13,9	Très-nuageux........	O.
1	758,92	+20,2		758,71	+22,4		758,34	+23,5		758,81	+17,9		+25,2	+12,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,57	+19,7		755,95	+22,8		755,55	+23,6		755,95	+18,9		+24,6	+13,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,437
3	754,64	+17,9		754,31	+19,6		753,88	+20,7		754,64	+15,7		+21,6	+11,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 7,003
	756,64	+19,3		756,26	+21,5		755,85	+22,5		756,41	+17,4		+23,7	+12,8	... Moyenne du mois......	+ 18°,3

MÉMOIRE SUR LA POLARISATION DE LA CHALEUR ;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

M. Bérard (1) paraît être le premier physicien qui se soit occupé de recherches sur la polarisation de la chaleur. Comme Malus, dont il employait l'appareil, il faisait réfléchir les rayons sous l'angle de 55 degrés sur des miroirs de verre parallèles ou croisés; seulement il avait soin de lier invariablement au second un réflecteur métallique concave, disposé de manière à recevoir les rayons renvoyés par lui, et à les concentrer sur un thermomètre focal. Il trouva que, dans la position où la seconde glace ne réfléchissait plus de lumière, le thermomètre restait stationnaire, tandis qu'il montait d'une façon fort sensible lorsque la réflexion de la lumière était à son maximum.

Ces résultats, confirmés par M. Erman (2), furent contestés par MM. Baden Powel (3) et Nobili (4), qui ne purent reproduire les phénomènes observés par M. Bérard. M. Melloni fut aussi conduit à s'occuper de la question. Dans un premier travail (5), il chercha en vain à polariser la chaleur par transmission à travers des tourmalines.

M. Forbes (6) fut plus heureux, et, après quelques essais infructueux, il obtint des signes non équivoques de polarisation dans cette circonstance. Le même physicien obtint encore de meilleurs résultats en employant des piles de

---

(1) *Mém. d'Arcueil,* tome III, page 5.

(2) *Mém. de l'Acad. de Berlin,* tome XIX, page 404.

(3) *Edinb. journ. of Science N.S.,* vol. VI, page 287, et vol. X, p. 201; *Pogg. Ann.,* tome XXI, page 311.

(4) *Biblioth. univers.,* tome LVII, page 1, septembre 1834; *Pogg. Ann.,* tome XXXVI, page 351.

(5) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LV, page 375.

(6) *Edinb. Phil. trans.,* t. XIII, 1835 et 1836; *Ann. de Pogg.,* t. XXXV, p. 353.

mica formées de feuillets très-minces, qui pouvaient être convenablement inclinés sur la direction des rayons.

Dans un travail postérieur (1), M. Melloni, tout en contestant un certain nombre des assertions de M. Forbes, se trouva d'accord avec lui sur l'action polarisante des tourmalines et des lames de mica; et il fut dès lors acquis à la science que l'on peut se procurer de la chaleur polarisée par presque tous les procédés usités dans les recherches analogues sur la lumière. Il en est un pourtant dont on n'a pas tiré, jusqu'ici, tout le parti qu'on en pouvait attendre; nous voulons parler de l'emploi des prismes biréfringents qui séparent, comme on sait, un faisceau de lumière naturelle en deux faisceaux égaux et polarisés à angles droits.

Ce n'est pas que la double réfraction de la chaleur ne soit connue depuis longtemps. En effet, d'une part, M. Bérard a étudié la distribution des températures dans les deux spectres donnés par le passage d'un seul faisceau solaire à travers un prisme de spath d'Islande. D'autre part, M. Forbes, dans le travail déjà cité, cherche à établir que les deux faisceaux dans lesquels une lame biréfringente sépare un flux de chaleur naturelle, doivent être égaux et polarisés à angles droits. Sa démonstration mérite d'être indiquée avec quelques détails : Après avoir mesuré les déviations produites par de la chaleur transmise à travers deux piles de mica à axes successivement parallèles et croisés, il interposait entre elles, et perpendiculairement à la direction des rayons, une lame mince de même substance, dont l'axe faisait un angle de 45 degrés avec le plan de polarisation primitif. Dans le premier cas, la transmission était diminuée; dans le second, elle était accrue de la même quantité. C'est précisément ce qui arriverait, si l'on considérait l'intensité lumineuse au lieu de l'intensité calorifique dans les mêmes circonstances. D'après l'analogie admise entre la chaleur et la lumière,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXI, page 375.

cette démonstration, quoique indirecte, peut paraître théoriquement suffisante. Au point de vue expérimental, il pouvait rester quelques doutes à cause de la petitesse des différences observées; mais depuis, M. Melloni, en reprenant les expériences de M. Forbes, a obtenu des différences beaucoup plus considérables, et qui ne laissent plus aucun doute.

Quoi qu'il en soit, il ne paraît pas que, dans les recherches sur la chaleur, on ait songé à profiter de la double réfraction pour isoler un faisceau de rayons parallèles complétement polarisés dans un plan connu.

La cause en est peut-être que, presque toujours, on a employé des lampes ou des sources de basse température. L'intensité de ces sources n'est jamais bien grande, et, de plus, elle est énormément diminuée, soit par la réflexion, soit par la transmission. Aussi est-on dans la nécessité de rapprocher la source de l'appareil polarisant et de la pile; alors les rayons incidents sont notablement divergents, et il devient impossible de séparer les deux faisceaux par la double réfraction. De plus, si l'on opère par réflexion ou absorption, l'état de polarisation des rayons n'étant plus le même pour tous, on ne peut arriver à une polarisation complète du faisceau. Enfin il reste de l'incertitude sur la grandeur et la variation des angles d'incidence, et l'on peut toujours craindre, à cause de la petitesse des distances auxquelles on est obligé de placer les différentes pièces, une action due à l'échauffement du système polarisant. La possibilité d'erreurs provenant de cette dernière cause a amené le longues discussions entre M. Forbes et M. Melloni.

Ces différents inconvénients n'existent plus, quand on prend pour source de chaleur le soleil, et pour appareil polarisant un prisme de spath achromatisé. Les deux faisceaux émergents sont alors composés de rayons parallèles; et à cause de leur grande intensité, on peut les prendre fort étroits. De là beaucoup de sûreté dans l'orientation et dans

l'appréciation des angles. De plus, comme on le démontrera plus loin, chacun d'eux est complétement polarisé dans un plan variable à volonté, et dont la direction est toujours connue.

Rien ne peut plus empêcher, quand ces conditions sont remplies, de résoudre expérimentalement un grand nombre de questions qui n'avaient pas été abordées jusqu'ici.

Dans cette première communication, nous démontrerons :

1°. Que la chaleur qui traverse un spath se partage en deux faisceaux d'intensités égales, complétement polarisés dans le plan de la section principale ou dans un plan perpendiculaire (1);

2°. Que la loi suivant laquelle, d'après Malus, l'intensité d'un rayon complétement polarisé se partage entre les images ordinaires et extraordinaires auxquelles il donne naissance en traversant un spath, est applicable à la chaleur comme à la lumière;

3°. Que les variations qu'éprouve l'intensité de la chaleur polarisée dans sa réflexion sur le verre sous différentes incidences, sont exactement représentées par les formules que Fresnel a données pour la lumière, en admettant que la

---

(1) Dans un travail publié il y a peu de temps (*Annales de Poggendorff*, tome LXXIV) et qui ne nous a été connu que lorsque le nôtre était à peu près terminé, M. Knoblauch a employé, comme nous et avant nous, la chaleur solaire; il a eu recours, pour la polariser, à un *spath naturel* de 2 centimètres d'épaisseur, et il a montré : 1° qu'elle éprouvait une double réfraction; 2° que l'une des images calorifiques était fixe et l'autre mobile; 3° que si l'on tournait le spath naturel, les bords extérieurs des deux images calorifiques se plaçaient à des distances variables dont le minimum était $1^{lig},23$ et le maximum $2^{lig},55$; 4° que les deux images avaient la même intensité; 5° que si l'on plaçait sur le trajet des deux faisceaux qui sortaient du spath naturel un prisme de Nichol, de manière à faire coïncider les sections principales, l'un des rayons passait et venait, en tombant sur la pile, produire une déviation de 3°,5, tandis que l'autre était complétement arrêté, ce qui prouvait que les deux faisceaux étaient polarisés à angles droits; 6° enfin, que ces phénomènes ne se présentaient plus lorsque les rayons tombaient sur un cristal taillé perpendiculairement à l'axe.

chaleur solaire, qui a traversé le prisme, a un indice peu différent de 1,5;

4°. Qu'il y a la plus parfaite ressemblance entre les phénomènes que présentent, en se réfléchissant sur les métaux polis, la lumière et la chaleur polarisée.

Disposition générale des expériences.

Dans les expériences à l'aide desquelles nous avons établi les propositions précédentes, notre appareil était toujours disposé à peu près de la même manière.

Des rayons solaires, réfléchis horizontalement par un héliostat, tombaient sur un prisme de spath d'Islande achromatisé, et, après l'avoir traversé, donnaient à une distance d'à peu près 60 centimètres deux images parfaitement séparées. L'une d'elles était arrêtée par un écran, les rayons de la seconde passaient à travers une ouverture de grandeur convenable, et allaient, soit directement, soit après une ou plusieurs réflexions ou réfractions, tomber sur la pile de l'appareil thermo-électrique. Les déviations du galvanomètre donnaient dans chaque cas la mesure des intensités cherchées. La méthode suppose évidemment que l'intensité solaire reste constante pendant la durée des observations comparatives, ou, du moins, qu'elle ne varie que d'une manière lente et régulière. L'expérience nous a prouvé que ces conditions sont suffisamment remplies lorsque l'atmosphère est parfaitement pure; néanmoins, nous avons toujours eu soin de croiser nos observations et de les répéter un grand nombre de fois.

Pour établir qu'à la sortie du prisme la chaleur de l'image ordinaire est complétement polarisée dans le plan de la section principale, nous avons tourné le spath de manière que cette section fût horizontale. Les rayons ordinaires tombant alors, sous l'incidence de 56 degrés, sur un miroir de verre vertical qui les renvoyait sur la pile, l'aiguille du galvanomètre était facilement chassée à 75 degrés du zéro; tandis

qu'elle restait *absolument fixe* lorsque, le miroir restant dans la même position, on tournait de 90 degrés le prisme polarisant.

Avec l'image ordinaire, c'était pour la première position du spath que l'aiguille était immobile.

Après avoir reconnu la complète polarisation des deux faisceaux donnés par la double réfraction, nous avons dû chercher directement si leurs intensités étaient égales. Mais ici une difficulté s'est présentée à nous. L'égalité n'a lieu pour la lumière que lorsque le rayon incident est naturel; or il est facile de s'assurer que la réflexion sur le miroir métallique de l'héliostat polarise en général partiellement la lumière incidente. Il était à croire dès lors qu'il en serait de même pour la chaleur; et en effet, on peut se convaincre qu'ordinairement les deux images ont des intensités calorifiques inégales. Mais si l'on interpose entre l'héliostat et le prisme biréfringent un rhomboïde de spath, assez mince pour ne pas séparer les faisceaux, on peut, en dirigeant convenablement sa section principale, dépolariser complétement la lumière qui arrive au prisme. Dans ce cas, si l'on fait tourner dans tous les azimuts possibles la section principale de ce dernier, on trouve toujours à chacun des deux faisceaux transmis une intensité constante, et cette intensité est la même pour tous les deux.

II. — *Loi de Malus.*

Quand le faisceau incident est complétement polarisé, il se bifurque, en général, en traversant un prisme biréfringent et donne deux images, l'une polarisée dans le plan de la section principale, l'autre dans un plan perpendiculaire. L'intensité de la première sera représentée par $\cos^2 a$, celle de la seconde par $\sin^2 a$, si l'on prend pour unité l'intensité totale de la chaleur transmise, et si l'on appelle a l'angle du plan de polarisation primitif avec la section principale du prisme.

Pour établir cette proposition, on commence par donner une polarisation fixe aux rayons, en les faisant passer à travers un premier prisme biréfringent. On arrête l'une des images et on reçoit l'autre, l'ordinaire par exemple, sur un second prisme dont la section principale, d'abord parallèle à celle du premier, peut être tournée de manière à faire avec elle tous les angles possibles.

Si l'on prend pour unité l'effet produit sur la pile lors du parallélisme, on trouve

A 30°.	0,75
35.	0,67
45.	0,50
52.	0,379

Ces nombres 0,75, 0,67, 0,50, 0,379 sont précisément les cosinus carrés des angles inscrits dans la première colonne. Voici, du reste, les déviations observées.

OBSERVATIONS A 30°.		OBSERVATIONS A 35°. Première série.		OBSERVATIONS A 35°. Seconde série.		OBSERVATIONS A 45°.		OBSERVATIONS A 52°.	
	Déviat.		Déviat.		Déviat.		Déviat.		Déviat.
$a =\ 0°$	22,1	$a =\ 0°$	23,8	$a = +35°$	14,3	$a = +45°$	11,45	$a = +52°$	8,3
$a = +30$	16,7	$a = +35$	15,8	$a =\ 0$	20,9	$a =\ 0$	23,3	$a =\ 0$	21,9
$a =\ 0$	22,5	$a =\ 0$	23,3	$a = -35$	14,5	$a = -45$	11,2	$a = -52$	8,05
$a = -30$	16,8	$a = -35$	16,1	$a =\ 0$	22,0	$a =\ 0$	22,5	$a =\ 0$	21,6
$a =\ 0$	22,4	"	"	"	"	$a = +45$	11,6	$a = +52$	8,2
						$a =\ 0$	22,8	$a =\ 0$	21,6
						$a = -45$	11,4	$a = -52$	8,4
								$a = -52$	8,5
								$a =\ 0$	22,1
								$a =\ 0$	22,6
								$a = +52$	8,6
								$a =\ 0$	22,3
								$a = -52$	8,5
Rap. moy.	0,75	Rap. moy.	0,677	Rap. moy.	0,671	Rap. moy.	0,499	Rapp. m.	0,3798

La section principale du prisme mobile était amenée à faire un angle déterminé avec le plan de polarisation primitive par une rotation tantôt dirigée vers la droite, tantôt dirigée vers la gauche. C'est cette opposition de marche que nous avons désignée par les signes + et —.

III. — *Loi de Fresnel.*

En étudiant théoriquement, pour le cas du verre, la réflexion de la lumière polarisée, Fresnel a trouvé que si le plan de polarisation coïncide avec le plan de réflexion, l'intensité de la lumière réfléchie sous l'angle d'incidence i est donnée par la formule

$$I = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)},$$

r étant l'angle de réfraction qui correspond à l'incidence i.

Si le plan de polarisation est perpendiculaire au plan de réflexion, l'intensité sera représentée par

$$I' = \frac{\text{tang}^2(i-r)}{\text{tang}^2(i+r)}.$$

Nous nous sommes attachés à rechercher si ces deux formules fondamentales se vérifient pour la chaleur comme pour la lumière,

Le rayon, polarisé toujours de la même manière, tombait sur un miroir de verre noir vertical, auquel on pouvait donner toutes les inclinaisons par rapport à l'axe du faisceau incident. Nous écrivons en regard les nombres donnés par les expériences, et ceux qu'on déduit des formules de Fresnel, en adoptant pour indice 1,52.

Cas où la chaleur est polarisée dans le plan de réflexion.

(On représentera par 100 l'intensité de la chaleur qui tombe sur le miroir.)

Angle de réflexion.	Intensité observée.	Intensité calculée avec l'indice 1,52.
80°.....	55,1	54,6
75......	40,7	40,8
70......	30,6	30,8
60......	17,99	18,3
50......	11,66	11,7
40......	8,08	8,1
30......	6,12	6,1
20	5,03	5,0

Cas où la chal. est polarisée perpendicul. au plan de réflexion.
(On représente par 100 l'intensité de la chaleur qui tombe sur le miroir.)

Angle de réflexion.	Intensité observé.	Intensité calculée avec l'indice 1,52.
80°.....	24,00	23,6
75......	11,00	10,6
70......	4,34	4,15
28......	3,80	2,91

Les intensités observées, inscrites ci-dessus, n'ont pas été, et ne pouvaient pas être toutes, obtenues par la comparaison des effets du rayonnement direct et du rayonnement réfléchi. Quelques-unes seulement ont été déterminées de cette façon ; quant aux autres, on s'est borné à les comparer entre elles et aux précédentes ; et c'est ainsi que de proche en proche on est arrivé à former les tableaux précédents.

Nous allons citer maintenant nos expériences elles-mêmes.

Chaleur polarisée dans un plan parallèle au plan de réflexion.

Comparaison du rayonnement direct au rayonnement réfléchi.

Première série.	Déviat.	*Seconde série.*	Déviat.	
Direct.....	28,5	Direct	25,0	Une troisième série que nous supprimons, pour éviter les longueurs, nous a donné aussi à 80°, 0,546
A 80°.....	14,9	A 80°....	14,2	
80......	15,8	80......	14,0	
Direct.....	28,8	Direct. ...	24,8	
80......	15,75	Direct.....	25,0	
80......	15,5	80	14,2	
"	"	80......	14,2	
Proportion de chal. réfléchie sous l'angle de 80°	0,541	Proportion de chal. réfléchie sous l'angle de 80°......	0,565	

Première série.	Déviat.
Direct	30,5
A 75°....	12,1
75......	12,3
Direct.....	30,4
Proportion de chal. réfléchie sous l'angle de 75°........ ..	0,40
Seconde série.	
A 75°....	10,0
75......	10,1
Direct....	24,0
Direct. . ..	24,4
Chal. réfl. sous l'angle de 75°.	0,415

Chaleur polarisée dans un plan parallèle au plan de réflexion.

(Suite.)

Comparaison des quantités de chaleur réfléchies sous deux angles d'incidence différents.

	DÉVIATIONS.	RAPPORT observé.	RAPPORT calc. avec l'ind. 1,52.
A 70°. 75. 75. 70.	18,8 24,8 24,7 18,4	0,751	0,754
A 70. 70. 60. 60 70. 60.	18,5 18,5 11,1 10,7 18,4 10,8	0,588	0,595
Première série. A 60 50. 60.	 19,0 12,3 19,1	0,647	0,64
Seconde série. A 60. 50. 60.	 14,3 9,0 13,8	0,647	

	DÉVIATIONS.	RAPPORT observé,	RAPPORT calc. avec l'ind. 1,52.
Première série. A 40. 50. 40.	 18,3 26,4 18,3	0,693	0,692
Seconde série. A 40. 50. 50. 40.	 19,0 27,2 27,4 18,8	0,692	
A 30. 30. 50. 50. 30.	14,5 14,0 27,2 27,4 14,5	0,525	0,521
A 40. 20. 20. 40	19,5 12,5 12,8 20,0	0,64	0,615
A 30. 20. 30.	12,5 10,2 13,0	0,8	0,81

Chaleur polarisée dans un plan perpendiculaire au plan de réflexion.

Comparaison du rayonnement direct au rayonnement réfléchi sous l'angle de 80 degrés.

	DÉVIATIONS.	RAPPORT observé.	RAPPORT CALCULÉ avec l'indice 1,52.
Direct	27,9	0,2377	0,2355
A 80°	7,0		
80	6,5		
Direct	28,0		
80	6,4		
Direct	27,8		
Direct	27,8		

Comparaison des quantités de chaleur réfléchies sous deux angles d'incidence différents.

	DÉVIATIONS.	RAPPORT observé.	RAPPORT CALCULÉ avec l'indice 1,52.
A 80°	22,0	0,465	0,448
75	10,4		
75	10,4		
80	22,2		
80	22,0		
75	10,0		
Première série.			0,393
A 75	24,0	0,395	
70	9,5		
75	23,8		
Seconde série.			
A 70	9,0	0,395	
75	23,0		
70	9,2		

[Suite.] *Chaleur polarisée dans un plan perpendiculaire au plan de réflexion.*

Comparaison des quantités de chaleur réfléchies sous deux angles d'incidence différents.

	DÉVIATIONS.	RAPPORT observé.	RAPPORT CALCULÉ avec l'indice 1,52.
Première série.			
A 70°	11,2	0,70	0,70
70	11,2		
28	7,8		
28	7,9		
Seconde série.			
A 70	11,0	0,709	
28	7,6		
28	7,3		
70	10,0		

A 56 degrés, la quantité de chaleur réfléchie est nulle. Elle est tellement petite entre 70 et 28 degrés, que nous n'avons pas cru devoir tenter de la déterminer.

Les rapports observés diffèrent peu des rapports calculés. Il nous semble donc résulter des expériences précédentes que la chaleur solaire, polarisée par son passage à travers un prisme de spath achromatisé, se comporte dans les phénomènes de double réfraction et de réflexion comme le feraient, dans les mêmes circonstances, des rayons lumineux dont l'indice de réfraction serait peu différent de 1,5, ou 1,52.

Ces conclusions reçoivent une confirmation frappante des nombreuses observations que nous avons faites sur la réflexion par les différents métaux de la chaleur polarisée.

Réflexion de la chaleur polarisée sur les substances métalliques.

Nos observations ont porté sur l'acier, le métal des miroirs, l'argent et le platine, et nous avons examiné successivement le cas où le plan de polarisation est parallèle au plan de réflexion et celui où il lui est perpendiculaire.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Réflexion sur l'acier de la chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

Incidences.	Intensités.
30°	0,64
50	0,694
70	0,834
76	0,87
80	0,90

Réflexion sur l'acier de la chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Incidences.	Intensités.
30°	0,566
50	0,468
76	0,271
80	0,29 (*)

(*) Pour ce premier miroir, nous transcrivons les déviations observées. Pour les autres, nous nous bornerons à donner les moyennes.

Chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT	INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT.
Première série.			Direct	19,75	
Direct	30,6		50°	13,2	
30°	19,6	0,638	Direct	19,5	
30	19,6		50	13,4	
Direct	30,8		Direct	20,5	
Deuxième série.			50	14,6	
Direct	25,5		Direct	20,75	0,694
30	16,5		50	14,3	
30	16,2	0,647	Direct	21,8	
Direct	25,0		50	15,3	
Troisième série.			Direct	22,1	
Direct	25,0		50	15,4	
30	16,0	0,640			
Direct	25,1				

Réflexion sur le métal des miroirs de la chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

Incidences.	Intensités.
30°..............	0,669
50..............	0,740
72,5.............	0,895
80...............	0,938

Réflexion sur le métal des miroirs de la chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

30..............	0,618
50..............	0,579
72,5.............	0,415
80..............	0,440

[Suite.] *Chaleur polarisée dans le plan d'incidence.*

INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT.
Première serie.		
70°..........	20,75	
Direct.......	25,3	
70...........	21,3	0,826
Direct.......	25,5	
Seconde série.		
Direct.......	26,4	
70...........	22,1	0,842
Direct.......	26,1	
Direct.......	24,4	
76°.	21,4	
Direct.......	24,4	
76..........	21,1	0,871
Direct.......	24,8	
76...........	21,6	

INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT.
Direct.......	26,1	
80°..........	23,7	
Direct.......	26,6	0,90
80...........	24,1	
Direct.......	26,7	
Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.		
Première série.		
30°..........	13,2	
Direct.... ..	23,1	
30......	13,2	0,57
Direct.......	23,2	
30	13,1	
Seconde série.		
Direct.......	21,5	
30....... ...	12,1	0,555
30...........	12,0	
Direct.......	21,8	

PLATINE. — *Chaleur polarisée dans le plan d'incidence.*

Incidences.	Intensités.
30°	0,47
70	0,75
80	0,862

Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

30°	0,373
70	0,31
80	0,38

[Suite.] *Chaleur polarisée perpendiculairem. au plan d'incidence.*

INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT.	INCIDENCES.	DÉVIAT.	RAPPORT.
50°	13,5	0,468	80°	9,5	0,289
Direct	28,0		Direct.	32,8	
50	13,3		80	9,2	0,291
Direct.	28,3		Direct.	31,6	
50	13,2				
Direct.	27,9				
50	12,8				
Direct.	27,1				

Les nombres qui suivent ont servi à déterminer le rapport des quantités de chaleur réfléchies sous les angles 76° et 30°, 76 et 50°, et par suite la quantité absolue réfléchie à 76°.

Première série.			30°	27,5	0,479
50°	28,75	0,588	76	13,45	
76	17,0		30	27,9	
50	29,0		76	13,0	
76	16,6		30	27,2	
Seconde série.			76	13,0	
76	16,9	0,572	30	27,3	
50	29,4		76	13,25	
76	16,4		30	27,8	
50	29,0		76	13,5	
76	16,9				

ARGENT. — *Chaleur polarisée dans le plan d'incidence.*

Incidences.	Intensités.
30°	0,80
50	0,87
70	0,936
80	0,954

Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

30	0,845
70	0,81
80	0,83

En examinant ces nombres, on voit que, quand la chaleur est polarisée dans le plan de réflexion, l'intensité va en augmentant avec l'inclinaison. Lorsque, au contraire, le plan de polarisation est perpendiculaire à celui de la réflexion, l'intensité, sans devenir jamais nulle, présente un minimum sous un angle variable avec la nature du miroir. La position des divers minima est toujours un peu incertaine à cause de la lenteur avec laquelle les intensités varient dans leur voisinage. Nous croyons néanmoins qu'ils sont peu éloignés de 70 degrés pour le platine et l'argent, de 72°,5 pour le métal des miroirs, et de 76 degrés pour l'acier. Nous devons ajouter que le miroir de platine employé était loin d'avoir un beau poli.

Pour se convaincre de la concordance qui existe entre nos résultats et ceux que l'on obtient lorsqu'on cherche à résoudre, en optique, le problème analogue à celui dont nous venons de nous occuper, il suffit de se reporter à un travail important publié en 1847 par M. Jamin (*Annales de Physique et de Chimie,* 3me série, tome XIX, page 296). L'auteur y a comparé la réflexion qu'éprouve la lumière polarisée sur l'acier et sur le métal des miroirs, à celle qu'elle éprouve sur le verre. Comme l'intensité de cette dernière lui était donnée par la formule de Fresnel, il put, de ses observations, déduire d'une manière complète les proportions de chaleur polarisée réfléchie sur ces métaux sous différentes incidences.

Nous transcrivons ici quelques-uns de ses nombres et nous en rapprochons ceux que nous avons déjà cités, après en avoir toutefois extrait les racines carrées. Ce sont, en effet, les racines carrées des intensités qui se trouvent inscrites dans les tableaux de M. Jamin.

MÉTAL DES MIROIRS.

Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie lorsque le plan de polarisation est parallèle au plan d'incidence.			Racine carrée des intensités de la chaleur réfléchie lorsque le plan de polarisation est parallèle au plan d'incidence.
INCIDENCES.	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS observée.	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS calculée par la formule de M. Cauchy.	
80°........	0,959	0,961	0,968
72........	0,926	0,932	0,946
50.........	0,88	0,866	0,860
30.........	0,845	0,827	0,818
Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie lorsque le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence.			Racine carrée des intensités de la chaleur réfléchie lorsque le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence.
80°........	0,655	0,651	0,663
72........	0,678	0,63	0,644
50.........	0,819	0,73	0,76
30.........	0,828	0,781	0,785

ACIER.			
Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie lorsque le plan de polarisation est parallèle au plan d'incidence.			Racine carrée des intensités de la chaleur réfléchie lorsque le plan de polarisation est parallèle au plan d'incidenee.
INCIDENCES.	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS observée.	calculée.	
80°........	0,945	0,954	0,949
75........	0,946	0,932	0,930
70.........	0,915	0,910	0,912
50........	0,828	0,842	0,833
30.........	0,790	0,795	0,800
Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie lorsque le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence.			Racine carrée des intensités de la chaleur réfléchie lorsque le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence
80°........	0,547	0,583	0,538
75.........	0,566	0,563	0,520
50.........	0,666	0,681	0,684
30.........	0,760	0,742	0,752

Dans la troisième colonne de ces tableaux, on a inscrit des intensités calculées à l'aide des formules données par M. Cauchy pour représenter la réflexion sur les métaux de la lumière polarisée. Ces formules, que M. Jamin a réduites en nombres, en y introduisant les deux données numériques qu'elles empruntent à l'expérience, reproduisent

parfaitement ses nombreuses observations. Comme elles reproduisent également bien les nôtres, il est évident qu'elles résument aussi pour la chaleur les lois de la réflexion métallique.

D'après la théorie des ondes, en faisant la demi-somme des deux fractions qui représentent l'intensité de la lumière polarisée réfléchie sous un certain angle, 1° dans un plan parallèle au plan de polarisation; 2° dans un plan perpendiculaire, on doit obtenir l'intensité de la lumière naturelle réfléchie sous le même angle. On peut vérifier que cette conséquence s'applique aussi à la chaleur rayonnante. Seulement il faut apporter un soin particulier à ce que les deux rayons polarisés et le rayon naturel soient bien exactement de même nature, c'est-à-dire qu'ils émanent de la même source et qu'ils aient traversé les mêmes écrans. Cette condition peut être remplie de la manière suivante.

Lorsqu'on veut opérer avec de la chaleur polarisée, on place avant le prisme biréfringent une lame de spath qui fait alors simplement fonction d'écran diathermane. Lorsqu'on veut opérer ensuite avec de la chaleur naturelle, on place cette même lame derrière le prisme, et l'on tourne sa section principale de manière à produire une dépolarisation complète. C'est ainsi que nous avons obtenu les résultats suivants.

ACIER.

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur dépolarisée.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
Rayons réfléchis	15,4	0,59
directs	26,0	
réfléchis	15,6	
directs	26,4	
réfléchis	15,7	
directs	26,3	

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
1re série.		
Rayons directs	24,6	0,538
réfléchis.	13,0	
directs..	24,2	
réfléchis.	13,0	
directs..	24,1	
2e série.		
Rayons directs	22,2	0,540
réfléchis	12,1	
directs..	22,2	
réfléchis.	11,9	
directs..	22,2	

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
1re série.		
Rayons réfléch.	17,0	0,66
directs..	25,4	
réfléchis.	17,0	
directs..	26,0	
2e série.		
Rayons directs	23,9	0,655
réfléchis.	15,2	
directs.	23,7	
réfléchis.	16,1	
directs..	24,0	
réfléchis.	15,8	
directs .	24,2	

Or on voit que la demi-somme $\frac{0,658 + 0,539}{2} = 0,598$ est un nombre identique à celui qui est donné par la première expérience.

MÉTAL DES MIROIRS.

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur dépolarisée.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
Rayons réfléchis.............	16,3	
directs...............	25,4	
réfléchis.............	16,9	
directs...............	25,4	0,656
réfléchis.............	16,8	
directs...............	25,7	
réfléchis.............	16,9	

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
Rayons réfléch.	15,7	
directs..	23,0	
réfléchis.	15,8	
directs..	23,1	0,689
réfléchis.	16,4	
directs..	23,3	
réfléchis.	5,9	
directs.	23,1	

Réflexion sous l'angle de 30° de la chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

	DÉVIATIONS.	PROPORTION de chaleur réfléchie.
Rayons directs.	21,8	
réfléchis.	12,8	
directs..	21,2	
réfléchis.	13,2	0,599
directs..	21,7	
réfléchis	13,0	
directs..	22,1	

La moyenne des nombres donnés par les deux dernières séries d'expériences est $\frac{0,689 + 0,599}{2} = 0,644$, laquelle est bien voisine de 0,656, nombre trouvé directement.

Les précautions auxquelles nous nous sommes astreints, pour opérer toujours sur de la chaleur de même nature, seraient superflues si l'on admettait, comme on le fait ordinairement (1), que les rayons d'espèces différentes se

(1) On peut s'en convaincre en jetant les yeux sur les citations que nous avons rassemblées ici : « Les surfaces métalliques ayant à très-peu près la

réfléchissent en même quantité sur les métaux polis. Mais ce principe est inexact.

Comment l'admettre, en effet, lorsqu'on voit l'acier et le métal des miroirs réfléchir seulement l'un 60, l'autre 64 pour 100 de chaleur solaire, tandis que le premier réflé-

---

» même pouvoir absorbant pour la chaleur provenant de toutes les sources, » il en résulte, comme conséquence, que les miroirs métalliques doivent » réfléchir la même proportion de toute espèce de rayons; c'est, en effet, » ce que M. Melloni a vérifié directement par plusieurs moyens. En enle- » vant le réflecteur de la lampe Locatelli, puis la rapprochant de la pile » pour que la flamme produisît toujours, par son rayonnement direct et » libre, une déviation de 30 degrés, puis essayant de cette manière les » pouvoirs diathermiques des plaques diaphanes déjà éprouvées, ces pou- » voirs ont été trouvés les mêmes que quand la lampe était munie de son » réflecteur métallique. En plaçant horizontalement sur un support disposé » entre le diaphragme et la pile, un plan métallique, remontant la source, » et inclinant l'axe de la pile de manière qu'elle ne pût recevoir que la » chaleur réfléchie par le disque; puis essayant, avec cette disposition, les » pouvoirs diathermiques des plaques diaphanes pour les rayons émis du » cuivre échauffé à 400 degrés, ou du cube à 100 degrés, ces pouvoirs ont » encore été trouvés identiques avec ceux que l'on obtenait quand la chaleur » émergente des plaques tombait directement sur la pile sans éprouver une » réflexion intermédiaire. » (*Cours de Physique de l'École Polytechnique*, par M. Lamé, 1840, tome III, pages 368 et 369.)

« ...Dans tout ce que nous avons dit des pouvoirs réflecteurs, il n'a » pas été question de la nature de la source de chaleur, ou du moins nous » n'avons rien dit qui donne à supposer qu'elle ait quelque influence sur » ces pouvoirs. Elle n'en a aucun, en effet, quand la réflexion s'opère sur » des substances métalliques; en d'autres termes, un métal réfléchit tou- » jours la même partie aliquote de la chaleur incidente, quelles qu'en » soient l'intensité et la source. C'est ce que M. Melloni a démontré net- » tement de la manière suivante (expériences citées plus haut). » [*Traité de Physique* de M. Péclet, 4e édit., tome I, page 387.]

« ... La diversité des rayons de chaleur ne paraît avoir aucune influence » sur l'absorption opérée par les surfaces métalliques... Ce fait est par- » faitement d'accord avec l'égalité d'action réfléchissante qu'un même métal » exerce sur toutes les espèces de rayons de chaleur. » (*Gehler Physikalische Worterbuch*, 1841, Zehnter band S. 590.)

« ... Les rayons des différentes couleurs calorifiques ont donc la même » réflexibilité. Sous ce rapport, le parallélisme de la chaleur et de la lu- » mière se trouve encore conservé. » (*Repertorium der Physik*, von Heinr. Wilh. Dove, 1841, IV band S. 344.)

« ... Ce caractère tout spécial, réuni au dépoli de la surface et à la pro-

chit 83 et le second 85 pour 100 de la chaleur provenant d'une lampe Locatelli? Ces différences ne sont pas de celles qu'on peut expliquer par des erreurs d'observation. Mais ce n'est pas tout. Nous avons, pour résoudre la question, institué une série d'expériences directes que nous allons faire connaître et qui nous paraissent parfaitement démonstratives.

La marche que nous avons suivie est précisément celle que nous avions adoptée antérieurement dans nos recherches sur les pouvoirs réflecteurs des métaux (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3me série, tome XXII). La source de chaleur était encore une lampe de Locatelli, seulement on opérait successivement avec les rayons directs, et avec ces mêmes rayons transmis, tantôt à travers une plaque de sel gemme naturel, mal polie et médiocrement transparente, tantôt à travers du sel gemme enfumé, tantôt enfin à travers une lame de verre de 5 millimètres d'épaisseur. L'incidence des rayons étant d'environ 60 degrés, on a obtenu les résultats suivants.

Expériences faites avec le métal des miroirs.

Le métal des miroirs employé réfléchissait 0,83 ou 0,84 de la chaleur provenant directement d'une lampe de Locatelli. Il réfléchissait seulement 0,74 de la chaleur provenant de la même source lorsqu'elle était modifiée par son passage à travers la lame de verre de 5 millimètres d'épaisseur. Il réfléchissait enfin 0,82 ou 0,83 de la même chaleur transmise à travers le sel gemme.

» jection égale des rayons dans toutes les directions, suffit pour montrer » qu'on ne saurait attribuer les phénomènes de la diffusion calorifique à la » simple réflexion qui se fait uniquement sur les corps polis, dans une » seule direction pour chaque rayon incident et avec une intensité con- » stante pour toute espèce de chaleur. » (*Mémoire sur la constance de l'absorption calorifique exercée par le noir de fumée et les métaux*, etc., par M. Melloni; *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 371.)

Expériences avec l'argent.

Le miroir d'argent réfléchissait 0,95 ou 0,96 de la chaleur naturelle, et 0,91 de la chaleur qui avait traversé 5 millimètres de verre.

Expériences avec le platine.

Le platine employé réfléchissait 0,79 de la chaleur naturelle; 0,77 ou 0,78 de la chaleur qui avait traversé le sel gemme; 0,65 ou 0,66 de celle qui avait traversé 5 millimètres de verre; et enfin 0,83 de celle qui avait traversé le sel gemme enfumé.

Nous avons fait également quelques expériences sur des plaques d'or et d'argent mats qui nous avaient servi dans un travail sur la diffusion calorifique, inséré aux *Comptes rendus*, tome XXVI, page 212. La proportion du flux incident que ces plaques renvoient à la pile lorsqu'elle est placée dans la direction de la réflexion régulière est extrêmement différente, suivant que la chaleur a primitivement traversé du verre ou du sel gemme enfumé.

Il résulte de ces nombres que la chaleur la plus transmissible à travers le verre se réfléchit en moindre proportion sur les divers métaux que nous avons essayés, et que la chaleur qui se transmet en plus grande proportion à travers le sel gemme enfumé se réfléchit plus abondamment sur les mêmes substances. Une conséquence rigoureuse de ces expériences, c'est qu'un faisceau de chaleur, réfléchi sur un miroir métallique, a, en général, une composition toute différente de celle du faisceau incident, et que, dès lors, il ne doit pas éprouver la même perte en traversant les substances diathermanes. C'est, en effet, ce que nous avons vérifié directement de la manière suivante.

Nous avons déterminé: 1° la perte d'intensité qu'éprouvait la chaleur d'une lampe Locatelli en traversant une lame de verre de 5 millimètres d'épaisseur; 2° la perte qu'é-

prouvait, en traversant cette même lame, la chaleur de la même source réfléchie deux fois sur des miroirs parallèles.

Dans le premier cas, la lame de verre employée transmettait 0,44 de la chaleur incidente, dans le second, 0,33 ou 0,34 seulement.

Ces deux méthodes donnent donc des résultats concordants, et nous croyons bien établi que, sur un grand nombre de métaux et probablement sur tous, les différentes espèces de chaleur se réfléchissent inégalement, et que la réflexion sur des métaux polis change la proportion des différentes espèces de chaleur qui composaient le faisceau incident.

MÉMOIRE SUR LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CORPS SOLIDES ISOLANTS;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

DEUXIÈME PARTIE (1).

1. J'ai commencé par étudier l'action à distance qui se développe entre les corps solides isolants et un corps électrisé. Ce que l'on trouve à ce sujet dans des livres de Physique, consiste dans une expérience par laquelle en approchant un corps électrisé de deux boules semblables de gomme laque, une desquelles est dorée, suspendues à un fil de soie, on voit la boule dorée attirée plus aisément et plus vivement que l'autre. En prolongeant l'expérience un certain temps, on trouve les deux boules électrisées d'électricité contraire à celle du corps électrisé, laquelle

(1) L'auteur ayant voulu répéter quelques-unes des expériences de la première partie de ce travail, relative à la propagation de l'électricité dans les corps gazeux, fait paraître d'abord celle-ci.



persiste après l'éloignement de ce corps, et cela principalement sur la boule isolante.

M. Harris, dans son Mémoire sur quelques lois élémentaires de l'électricité (*Phil. Trans.*, 1834), se borne à dire que la force attractive entre un corps électrisé et la matière isolante neutre est très-petite en comparaison de celle qui s'exerce sur les corps conducteurs.

Pour étudier l'attraction électrique d'un corps électrisé sur les corps isolants neutres, j'ai préparé des petits cylindres d'acide stéarique, de soufre, de gomme laque. Ces cylindres avaient 8 à 10 millimètres de longueur et 2 d'épaisseur; on les suspend avec un fil de cocon sous une grande cage de verre dont l'air est desséché avec la chaux caustique. Il faut bien s'assurer d'avance que les aiguilles isolantes sont parfaitement privées d'électricité. Pour cela, on les essaye avec attention avec un électroscope très-sensible de Coulomb, qu'on a électrisé d'avance. On peut également s'assurer que ces aiguilles isolantes sont neutres, en approchant lentement à leurs extrémités les pôles d'une pile sèche. Avec l'acide stéarique et le soufre, il est plus facile qu'avec la gomme laque d'avoir ces aiguilles isolantes parfaitement neutres; il suffit d'en fondre légèrement la surface avec la flamme d'une lampe à alcool.

2. Lorsqu'on est bien sûr que l'aiguille isolante est parfaitement privée d'électricité, on introduit sous la cage, à la distance de 8 à 10 centimètres de l'aiguille isolante, un bâton de gomme laque ou un tube de verre électrisé. A l'instant on voit l'aiguille attirée, osciller et s'arrêter enfin, comme ferait une aiguille magnétique en face d'un aimant. Alors il est très-facile de s'assurer que les deux extrémités de l'aiguille sont chargées d'électricité contraire, et que celle qui regarde le corps électrisé a une électricité contraire à celle de ce corps. En éloignant le corps électrisé, l'aiguille isolante ne donne plus aucun signe d'électricité.

En employant une bouteille de Leyde déchargée, au lieu du bâton de gomme laque ou de verre électrisé, on peut se tenir à une plus grande distance de l'aiguille isolante. Dans ce cas comme dans le précédent, l'aiguille isolante est attirée et donne des signes d'électricité contraire à ses extrémités, qui disparaissent à l'instant même qu'on éloigne la bouteille de Leyde.

3. Ces expériences démontrent bien évidemment que les corps isolants, en présence d'un corps électrisé, se comportent comme les corps magnétiques en présence d'un aimant ; il arrive, dans les deux cas, que sur chaque molécule, soit de l'aimant, soit du corps isolant, les deux fluides ou états contraires se séparent. Les corps magnétiques diffèrent des corps isolants, en cela que dans les premiers il n'y a jamais transmission de magnétisme d'une molécule à l'autre, tandis que dans les corps isolants il peut y avoir propagation de l'électricité d'une molécule à l'autre, plus ou moins facilement, suivant les différents pouvoirs isolants.

Il est donc démontré par l'expérience que le premier état d'équilibre électrique qui est développé dans un corps isolant par l'action à distance d'un corps électrisé, consiste dans la séparation des deux fluides électriques sur chaque molécule, séparation qui s'opère et cesse instantanément, comme dans les corps conducteurs.

La différence entre les corps isolants et les corps conducteurs vient de la destruction plus ou moins facile de ces états électriques moléculaires, laquelle donne lieu à l'électrisation du corps sur sa surface dans un degré différent, suivant la conductibilité.

4. J'ai poursuivi ce même sujet dans le but de déterminer les influences entre les pouvoirs attractifs exercés par un corps électrisé sur la matière neutre, conductrice ou isolante.

J'ai préparé pour cela de petites sphères, ayant 12 mil-

limètres de diamètre, de soufre, de gomme laque, de cire à cacheter, de verre et de métal. Dans chacune de ces boules il y avait un petit trou rempli de cire molle, dans lequel on pouvait facilement introduire et fixer la tige de verre qui devait la soutenir. Chacune de ces boules avait été chauffée sur des charbons et ensuite laissée pendant plusieurs jours dans l'air sec, afin de lui faire perdre toute trace d'électricité. On s'assurait d'avance avec l'électroscope de Coulomb que ces boules étaient privées d'électricité. On voit dans la *fig.* 2, *Pl. I,* une balance de Coulomb modifiée dans sa construction, de manière à pouvoir déterminer à quelle distance, lorsque la boule mobile métallique E était électrisée, l'attraction commençait à se montrer entre cette boule et les différentes boules déjà nommées.

La boule mobile avait le même diamètre des autres boules; l'air de la balance était desséché avec du chlorure de chaux. Après avoir électrisé la boule E de la balance, on attendait que cette boule se fût parfaitement fixée au zéro de l'échelle, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à celui dans lequel s'avançait la tige qui soutenait les boules à l'état naturel. La boule de la balance et les autres F, étaient à la même hauteur, et lorsque la boule mobile était à zéro, celle-ci et les autres boules avaient leurs centres dans le plan perpendiculaire à celui de l'aiguille. Il était très-facile de changer une boule et de la remplacer par une autre, de sorte que chaque expérience ne durait pas plus d'une minute et demie : ainsi, je pouvais faire plusieurs expériences de suite, sans craindre que la boule de la balance eût perdu sensiblement de son électricité. La tige FI avec laquelle les boules s'avançaient, était mise en mouvement par une crémaillère. Ces expériences demandent les plus grands soins, pour ne pas électriser les boules isolantes pendant qu'on les fixe sur la tige, ce que j'obtiens en les prenant avec de petites pinces métalliques.

5. Après un très-grand nombre d'expériences, je dois conclure que, quelle que soit la boule isolante, ou métallique et isolée, qui est approchée de la boule électrisée de la balance, celle-ci commence à être attirée à la même distance, et sensiblement au même moment.

Avec des charges électriques très-fortes, dans l'air humide, avec la boule métallique en communication avec le sol, ou avec des boules d'un diamètre beaucoup plus grand que celui de la boule mobile, les résultats sont différents, comme on peut facilement le prévoir.

6. Afin d'étudier ce même pouvoir attractif, j'ai employé aussi l'une des méthodes dont Coulomb a fait usage pour découvrir la loi de l'attraction des forces électriques. Après avoir électrisé la boule mobile de la balance, j'introduis une des boules que j'ai déjà décrites, soutenue par la tige isolante. La boule mobile est tout de suite attirée, et sans un fil de soie tendu dans la cloche, qui arrête l'aiguille, les deux boules viendraient à se toucher. Alors, en tournant le micromètre en sens contraire, et très-lentement, on parvient au moment où la boule finit par s'éloigner de l'autre. Dans toutes mes expériences, la boule mobile était retenue à l'aide du fil de soie, à la distance de 25 degrés. Du reste, les expériences étaient conduites de la manière que nous avons déjà décrite. C'est la balance à fil fin, décrite dans la première série de ces expériences, que j'ai employée, et la boule mobile était électrisée de manière à exiger 200 degrés de torsion à la distance de 30 degrés entre les deux boules métalliques également électrisées.

7. Par ce procédé je n'ai pu découvrir aucune différence sensible dans le pouvoir attractif exercé par la boule mobile électrisée, sur les différentes boules isolantes ou métalliques à l'état naturel. Dans tous les cas, la boule électrisée mobile de la balance s'est détachée du fil de soie,

après avoir tourné le micromètre en sens contraire du même nombre de degrés.

8. Il me restait, pour découvrir les différences entre les corps isolants et les conducteurs, qui devaient pourtant exister, à employer des sphères d'un diamètre très-grand en comparaison de celui de la boule mobile électrisée. Dans ces expériences, j'ai dû naturellement employer la méthode des oscillations qui a été décrite par Coulomb pour déterminer la loi d'attraction entre un grand globe et une petite boule mobile. Les expériences ont été faites en faisant glisser ces grandes sphères en face d'un petit pendule, et en opérant dans chaque cas, de la même manière décrite par Coulomb. Les grandes sphères de plomb, de soufre, de colophane (résine) et de verre avaient 15 centimètres de diamètre. Le petit pendule de moelle de sureau doré avait 4 millimètres de diamètre. La grande sphère de verre était un ballon vide qui avait $1^{mm},5$ d'épaisseur. Ce ballon a été mis en expérience tantôt vide, ou rempli d'eau ou de térébenthine. J'ai déterminé avec le plus grand soin la position de ces sphères, pour qu'au moment de l'expérience les distances entre les centres de la boule fixe et de la boule mobile fussent toujours les mêmes. Les expériences étaient faites sous une grande cage de verre, une espèce de petite chambre, dont l'air était desséché avec l'acide sulfurique et la chaux caustique. Les sphères qu'on faisait venir en face du petit pendule, étaient posées sur une planche de bois, qu'on faisait facilement glisser dans une coulisse. J'ai dû attendre vingt-cinq à trente jours avant de commencer les expériences, pour être sûr que les grandes sphères isolantes étaient parfaitement privées d'électricité. Il faut s'assurer de cela avec le plus grand soin. Je faisais toujours plusieurs expériences de suite en changeant de sphères chaque fois, c'est-à-dire en commençant une série tantôt avec une sphère isolante, tantôt avec la sphère métallique.

Le temps d'un certain nombre d'oscillations très-petites et sensiblement de la même amplitude, était mesuré par un bon chronomètre de Bréguet.

9. Voici les résultats généraux auxquels je suis parvenu. Le pouvoir attractif entre le petit pendule électrisé et la sphère métallique est indépendant de l'état d'isolement de cette sphère.

Le pouvoir attractif entre le petit pendule électrisé et le ballon de verre est le même, soit que ce ballon soit vide ou rempli d'un liquide conducteur ou d'un liquide isolant.

En employant le ballon de verre en comparaison avec la sphère métallique, on ne trouve pas de différence sensible et constante entre leurs pouvoirs attractifs sur le petit pendule électrisé.

Le ballon de verre présente de petites différences en comparaison du métal, qui sont tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre ; j'ai raison de croire que ces différences sont dues au voile d'humidité qui adhère fortement au verre.

Avec les sphères de résine ou de soufre, les oscillations du petit pendule électrisé diminuent rapidement d'amplitude. Je donne dans les tableaux suivants les résultats des expériences tentées avec ces sphères et celle de plomb. Les distances entre le centre des sphères et celui du petit pendule ont été de 100 et 120 millimètres. Dans les différents tableaux, le petit pendule avait des charges électriques différentes. A la fin de chaque expérience, je me suis assuré que les sphères isolantes n'avaient contracté aucune trace d'électricité. Ayant trouvé impossible, et surtout dans les conditions dans lesquelles j'ai dû opérer, de pouvoir donner au petit pendule la même charge électrique, je crois inutile de rappeler ici les nombres obtenus dans un grand nombre d'expériences, qui ne sont pas comparables entre elles.

Ces expériences avaient été entreprises dans le but d'étudier l'influence du diamètre des sphères et de la distance

de leurs centres à celui du pendule. Je regarde pourtant comme établi que, à des distances moindres que 100 millimètres, le pendule mobile commence à être déplacé, et le pouvoir attractif de la sphère métallique s'accroît alors rapidement en comparaison de celui des sphères isolantes. A des distances très-grandes, au contraire, la différence du pouvoir attractif des sphères métalliques et des isolantes devient toujours moins grande. Ces mêmes résultats se vérifient en diminuant le diamètre des sphères. Avec des sphères de 5 centimètres de diamètre, les différences sont très-petites entre le soufre et le plomb. Le pouvoir attractif d'une sphère isolante dont les points les plus rapprochés de sa surface au centre du pendule sont tenus à une distance constante du pendule, n'augmente pas proportionnellement au diamètre de la sphère, mais dans une proportion moindre.

Il n'y a pas de différence dans les résultats de ces expériences qui soit due à la nature de l'électricité.

Dans les tableaux suivants se trouvent décrites les expériences faites en mesurant le temps de vingt oscillations faites par le petit pendule en présence de trois sphères de plomb, de soufre et de résine. Les expériences ont été faites en donnant au pendule des charges électriques différentes, pour chacune desquelles charges il y a les trois expériences avec les trois sphères différentes qui se succèdent; à côté des colonnes où est écrit le nombre des secondes de chaque expérience, se trouve notée la force attractive correspondante, déduite avec la formule très-connue du pendule et rapportée à celle de la sphère de plomb, prise pour unité.

Les expériences des trois premiers tableaux ont été faites en tenant le centre du petit pendule à la distance de 100 millimètres du centre de la sphère; pour celles du quatrième tableau, cette distance était de 120 millimètres.

	DURÉE DE VINGT OSCILLATIONS à la distance de 100 millimètres.				RAPPORT DES FORCES.			
Premier tableau.								
Sphère de plomb..	19″	30″	31″ ½	″	1	1	1	″
de soufre..	24	39	40	″	0,62	0,59	0,62	″
de résine..	28	44	50	″	0,46	0,47	0,40	″
Deuxième tableau.								
Sphère de plomb..	18 ¾	18 ¾	23	24 ¼	1	1	1	1
de soufre..	23	23 ¾	28 ¼	30 ½	0,66	0,62	0,67	0,63
de résine..	28 ½	30	32 ¼	32 ¼	0,43	0,39	0,51	0,56
Troisième tableau.								
Sphère de plomb..	14 ¾	14	15	16 ¾	1	1	1	1
de soufre..	18 ¾	20 ½	20 ¼	21	0,62	0,47	0,55	0,63
de résine..	20	21 ½	21 ¾	22	0,54	0,42	0,48	0,58

Quatrième tableau.

	A la distance de 120 millimètres.		Rapport des forces réduites à l'unité de distance.	
Sphère de plomb..	19	20 ½	1	1
de soufre..	26 ¼	28	0,52	0,53
de résine..	28	29	0,46	0,50

Moyennes des nombres de la deuxième colonne, pour les trois tableaux.

Sphère de plomb..........	1
Sphère de soufre..........	0,6072
Sphère de résine..........	0,4763

Moyennes pour les expériences du quatrième tableau.

Sphère de plomb..........	1
Sphère de soufre..........	0,5250
Sphère de résine..........	0,4800

En examinant les nombres de la deuxième colonne ou les rapports des forces, déduites d'expériences faites avec

des charges électriques aussi différentes entre elles, il est impossible de ne pas être frappé de la constance de ces nombres. Quand même il ne serait pas démontré par l'expérience qu'il n'y a pas d'électricité libre développée sur les sphères isolantes, par l'électricité du pendule, on serait conduit à l'admettre, en voyant que, quelle que soit la quantité de l'électricité du pendule, les rapports des forces attractives de la sphère métallique et des sphères isolantes restent les mêmes.

Le très-petit nombre d'expériences faites à la distance de 120 millimètres, et rapportées dans le quatrième tableau, ne me permettent pas de fonder aucun raisonnement sur les différences montrées par les rapports de la force attractive du soufre.

10. Après avoir étudié l'action exercée entre les corps conducteurs électrisés et les corps isolants, à une certaine distance entre eux, nous passerons maintenant à l'étude de cette même action exercée au contact. Coulomb avait fait quelques recherches à ce sujet, dans le but d'obtenir l'isolement parfait d'une boule métallique chargée d'une certaine quantité d'électricité. Ce célèbre physicien avait trouvé qu'il existait toujours une certaine longueur pour la tige du même corps isolant, avec laquelle une quantité quelconque d'électricité pouvait être parfaitement isolée. Coulomb est parvenu à établir par l'expérience, que le degré de densité électrique auquel une certaine tige isolante commence à isoler complétement, est, pour le même état de l'air, proportionnel à la racine carrée de la longueur de la tige. Il avait déduit de là le pouvoir isolant comparatif de la gomme laque, de la soie et du verre. Le fluide électrique devrait donc se distribuer sur un corps isolant, de manière que dans chaque point la force répulsive de ce fluide fît équilibre au maximum de résistance opposé à sa propagation par le pouvoir isolant du corps; de sorte que la distribution en équilibre du fluide élec-

trique sur les corps isolants peut être exprimée par une infinité de courbes, n'ayant, le problème ainsi conçu, d'autre limite que le cas d'équilibre entre la force répulsive du fluide électrique et le maximum de résistance du corps isolant.

Il existe dans les anciens livres de Physique, et principalement dans les ouvrages d'Opinus et de Beccaria, quelques expériences sur les modifications électriques qui se produisent dans les corps isolants touchés par les corps électrisés. Le cas le mieux connu est celui de lames isolantes interposées entre deux charges électriques contraires, comme dans la bouteille de Leyde. Avant de décrire les nombreuses expériences que j'ai tentées pour découvrir les circonstances qui influent sur la propagation de l'électricité sur la surface et dans l'intérieur des corps isolants, je crois bon de faire précéder quelques mots sur la généralité de ces phénomènes.

11. Si, après avoir électrisé la boule mobile métallique de la balance, on introduit, au lieu de l'autre boule soutenue par la tige verticale, une boule de gomme laque, de soufre ou de verre parfaitement privée d'électricité, on voit la boule métallique se précipiter sur la boule isolante et y rester attachée. En tordant le micromètre de manière à détacher la boule mobile, on s'assure facilement de la force attractive très-grande qui tient les deux boules attachées. Lorsqu'on est parvenu à les séparer, si l'on remet le micromètre à zéro, les boules s'attachent encore ensemble. En abandonnant alors l'expérience à elle-même, il faut un temps plus ou moins long, suivant la quantité d'électricité, pour que la boule se détache et reste repoussée de la boule isolante. Si l'on fait l'expérience ayant la boule mobile de la balance à l'état naturel, et en introduisant une boule isolante électrisée, les deux boules s'attirent comme dans l'expérience décrite, mais avec une intensité plus grande,

et il faut un temps beaucoup plus long pour qu'elles se séparent d'elles-mêmes.

12. Pour étudier encore mieux ces phénomènes, j'ai préparé des lames et des cylindres de gomme laque, de soufre, d'acide stéarique de dimensions différentes. Après avoir obtenu que ces lames et ces cylindres fussent parfaitement privés d'électricité, je les touche avec une boule métallique électrisée et soutenue par un manche isolant; après le contact, je porte la lame ou le cylindre en face d'un petit pendule électrique, semblable à celui de l'électroscope de Coulomb. Je répète ces mêmes expériences, en employant, au lieu d'une boule métallique électrisée, un cylindre de gomme laque électrisé par frottement. Il faut toujours faire ces expériences en ayant deux de ces pendules, l'un est électrisé avec l'électricité positive et l'autre avec la négative, qu'on approche successivement du point dont on veut observer l'état électrique, et la nature de l'électricité.

On trouve d'abord une différence constante, suivant que le corps électrisé est conducteur ou isolant. Si le corps électrisé est isolant, le point touché de la lame ou du cylindre se trouve, comme dans l'expérience d'Opinus, chargé d'électricité contraire. Autour de ce point, l'électricité est semblable à celle du corps isolant électrisé. Il faut que ce dernier corps soit fortement électrisé, ou que le contact se prolonge très-longtemps, pour que le corps isolant touché se trouve chargé partout de la même électricité semblable à celle du corps électrisé. Lorsque le corps électrisé est conducteur, on trouve que le cylindre ou la lame isolante se chargent bientôt de la même électricité que ce corps. Cela se vérifie d'autant plus facilement, que les lames ou les cylindres sont minces ou d'un diamètre très-petit. Pour que les points du corps isolant touchés par le conducteur électrisé aient une électricité contraire à celle de ce corps,

il faut que la masse du corps isolant soit très-grande, et que le contact se prolonge pendant un temps très-court.

13. Afin de pouvoir répéter ces expériences sur des cylindres de verre ou de soufre qui avaient 20 millimètres de diamètre et qui étaient longs de 1 mètre à $1^{m},50$, j'ai disposé un appareil comme dans la *fig.* 3 : le tube SR est soutenu avec un cordon de soie qui passe autour d'une poulie N, et peut ainsi descendre dans l'intérieur de la balance en face de l'aiguille mobile électrisée FG, et présenter ainsi ses différents points. Je rapporterai les nombres obtenus dans une seule expérience, faite avec un cylindre de soufre. Après avoir chargé la boule de l'aiguille mobile de la balance d'électricité positive, je tiens pendant 10 minutes l'extrémité du tube de soufre en contact de l'armature interne d'une bouteille de Leyde, de moyenne grandeur et médiocrement chargée.

Voici les nombres obtenus :

Vis-à-vis l'extrémité du cylindre, l'aiguille oscille entre 60 et 72°.

A $0^{m},10$ de l'extrémité touchée, de.....	45 à 48°
0,20........................	25
0,30........................	22
0,40........................	20
0,50........................	20
0,60........................	18
0,70........................	A peine sensible.

Avec des cylindres de verre, l'électricité se distribue bientôt uniformément sur toute la longueur.

14. Il n'est pas difficile de prouver avec l'expérience la propagation de l'électricité dans l'intérieur d'un corps isolant; il suffit pour cela d'avoir un gros cylindre d'acide stéarique et d'électriser avec le conducteur de la machine électrique sur une de ses bases. Si on laisse le cylindre sur un plan conducteur, ou bien si l'on en fond la surface avec la flamme d'une lampe à alcool, les signes de l'électricité disparaîtront. Il suffit alors de toucher la base du cylindre

avec une lame métallique, pour voir reparaître les signes d'électricité. De même, après avoir électrisé le cylindre d'acide stéarique avec une étincelle de la machine, si on le frotte avec un drap de laine, on aura des signes d'électricité négative. En fondant la surface du cylindre, ou en la lavant avec de l'éther sulfurique, on voit reparaître les signes d'électricité positive. Un cylindre de soufre qui a été chargé d'abord d'électricité positive, puis de négative, abandonné à lui-même, donne pour un certain temps les signes d'électricité négative, et puis ceux de la positive.

15. Après avoir exposé les phénomènes généraux qui ont lieu dans le contact d'un corps électrisé avec un corps isolant, j'exposerai maintenant les nombreuses expériences que j'ai tentées pour étudier les lois principales de ces phénomènes.

J'ai opéré avec la balance de Coulomb, modifiée comme dans la *fig.* 4, à l'aide de laquelle je pouvais introduire la lame isolante D en contact de la boule fixe E de la balance. Je commence par électriser les boules de la balance, et j'attends que la boule mobile G s'arrête à une certaine distance, qui est ordinairement de 30 degrés, après avoir tordu le micromètre M d'un certain nombre de degrés. L'air de la balance est conservé sec avec du chlorure de chaux. Les lames isolantes que j'ai employées étaient attachées, avec de la cire d'Espagne, à une tige de verre longue de 12 centimètres, qui était fixée à sa base sur un pied en bois C. Chaque lame était chauffée d'avance avec la pointe d'une flamme de la lampe à alcool, sur toute son étendue, de manière à la fondre légèrement; ensuite la lame était laissée à se refroidir dans une cloche dont l'air était très-sec. Dans mes expériences, la température a été de +18 à 20 degrés centigrades. Quand la déviation des boules électrisées de la balance était fixe, j'introduisais la lame isolante, en l'appuyant avec le centre de la surface sur la boule fixe : on voit alors la déviation diminuer, et l'aiguille se

fixer à un angle moindre. Il faut détordre le micromètre pour obtenir de nouveau la même déviation : je prends note de cette torsion. Après cinq minutes de contact de la lame avec la boule, je retire la lame de la balance : on voit alors la boule mobile s'éloigner, et je dois tordre de nouveau le micromètre, pour la ramener où elle était auparavant. Je prends note aussi de la torsion dans ce cas. La boule métallique en contact avec la lame ayant perdu une certaine quantité de l'électricité qui s'est répandue sur la lame, il est clair que la force répulsive qui reste après le contact, comparée à celle qui était avant, doit, dans les différents cas, donner la mesure de l'électricité passée sur la lame isolante.

Pendant que la lame est en contact, la force répulsive des deux boules est moindre que lorsque la lame a été enlevée; dans certains cas seulement, on peut observer le contraire, c'est-à-dire quand l'idio-électricité de la lame n'étant pas très-grande, la boule lui cède presque toute son électricité. Dans les autres cas, la lame ne prend qu'une petite quantité d'électricité à la boule, et pendant le contact la diminution de la répulsion est plus forte qu'après, par l'attraction exercée par le corps isolant sur l'électricité de la boule.

16. J'ai étudié, par un grand nombre d'expériences, l'influence de la charge initiale de la boule, de l'étendue de la lame isolante, et de son épaisseur. C'est principalement avec des lames de soufre que j'ai opéré, étant plus faciles à faire; j'ai aussi opéré avec des lames de gomme laque, de verre, de mica. J'exposerai les résultats de mes expériences dans les tableaux suivants. Dans chaque expérience j'ai noté la force électrique initiale, la force électrique pendant le contact de la lame isolante, et enfin, la force électrique résiduelle après cinq minutes de contact. Toujours cette force est donnée par la déviation des boules et par l'angle de torsion du micro-

mètre. Pendant les cinq minutes de l'expérience, la perte de l'électricité par l'air était absolument insensible. Il est évident que, dans mon procédé, la force résiduelle n'est pas due à l'action répulsive de l'électricité également répandue sur les deux boules; mais cela n'était pas nécessaire, ne voulant que comparer la perte de l'électricité d'une des boules, dans les différentes circonstances de son contact avec des lames isolantes différentes.

Je commencerai ici par donner les tableaux de mes expériences faites avec des lames de soufre de dimensions différentes.

FORCE ÉLECTRIQUE initiale.	FORCE ÉLECTRIQUE pendant le contact de la lame.	FORCE ÉLECTRIQUE résiduelle après cinq minutes de contact.
Tableau n° I. — *Lame de soufre carrée qui avait 25 centimètres de surface et 2 millimètres d'épaisseur.*		
330° + 30°	250° + 30°	286° + 30°
200 + 30	130 + 30	185 + 30
195 + 30	126 + 30	175 + 30
100 + 30	60 + 30	88 + 30
100 + 30	50 + 30	88 + 30
Tableau n° II. — *Lame de soufre carrée de 1 centimètre de surface et de 2 millimètres d'épaisseur.*		
330° + 30°	190° + 30°	125° + 30°
340 + 30	236 + 30	230 + 30
200 + 30	142 + 30	78 + 30
194 + 30	140 + 30	78 + 30
110 + 30	80 + 30	58 + 30
100 + 30	66 + 30	45 + 30
Tableau n° III. — *Lame de soufre carrée de 25 centimètres de surface et de 6 millimètres d'épaisseur.*		
332° + 30°	246° + 30°	300° + 30°
340 + 30	265 + 30	300 + 30
110 + 30	70 + 30	80 + 30
110 + 30	70 + 30	94 + 30

FORCE INITIALE.	FORCE RÉSIDUELLE.	ÉTENDUE.	ÉPAISSEUR.
Tableau n° IV. — *Lame de soufre carrée.*			
235° + 30°	208° + 30°	32cc	2mm
260 + 30	100 + 30	9	2
190 + 30	105 + 30	1	2
Tableau n° V. — *Lame de soufre carrée.*			
260° + 30°	200° + 30°	9cc	10mm
260 + 30	170 + 30	9	5
260 + 30	149 + 30	9	2
260 + 30	100 + 30	9	1

En examinant ces différents tableaux, on peut facilement voir que la perte d'électricité faite par la boule dans son contact avec la lame isolante, ne peut pas être donnée par une loi aussi simple que celle que nous avons trouvée pour la perte dans les gaz secs, ni par celle trouvée par Coulomb relativement à la perte de l'électricité dans l'air humide. On ne pourrait donc pas regarder cette perte proportionnelle à la quantité d'électricité pendant la durée de l'expérience, afin d'en déduire le rapport de la force électrique perdue par la boule pendant l'unité de temps, à la force électrique moyenne.

17. Je me suis borné, dans ce travail, à comparer la force électrique résiduelle après cinq minutes de contact de la boule avec la lame isolante, avec la force électrique initiale dans les différentes circonstances : j'ai fait la même comparaison pour la force électrique pendant le contact de la lame.

Voici les conclusions auxquelles je suis parvenu, et que chacun est à même de déduire facilement par l'examen de mes expériences :

1°. La quantité d'électricité qu'une boule métallique

électrisée cède, dans un temps donné, à une lame de soufre qu'elle touche au milieu d'une de ses surfaces, est d'autant plus grande que celle que cette boule lui donnerait si ce passage était proportionnel à la charge électrique, que cette charge même est prise plus grande.

2°. La forme de la lame isolante influe d'une manière très-distincte sur la quantité de l'électricité qu'elle enlève à la boule. Ainsi, pour une charge électrique donnée, on trouve que la perte la plus grande a lieu avec la lame la plus mince, et qui a la moindre surface, et cela proportionnellement à la charge.

3°. En comparant la perte des deux lames de la même étendue et d'une épaisseur différente, on trouve qu'elle devient moindre, quelle que soit la charge, à mesure que l'épaisseur est plus grande, sans que pourtant cette diminution soit proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur.

4°. Dans le deuxième tableau, dans lequel sont rapportées les expériences faites avec la lame de soufre qui a la moindre étendue, on trouve que la force électrique résiduelle est moindre que la force électrique pendant le contact de la lame.

5°. La force électrique pendant le contact est d'autant moindre que la masse de la lame isolante est plus grande.

18. Il en résulte aussi que le passage d'électricité d'une boule métallique à un corps isolant, avec une charge électrique donnée, et un même corps isolant, a lieu d'autant plus facilement que celui-ci est réduit par sa forme à être le plus mince possible, et à présenter à la boule le moindre nombre possible de points qui ne la touchent, de sorte qu'une boule métallique électrisée perdrait la moindre quantité d'électricité possible, dans le cas où elle serait posée sur une lame isolante très-épaisse et très-étendue; et qu'au contraire la plus grande perte de l'électricité de cette même

boule aurait lieu en réduisant le corps isolant à une tige très-mince et très-courte.

Cette dernière conséquence est encore bien démontrée par les expériences suivantes, à l'aide desquelles on peut comparer la perte de l'électricité de la boule métallique, en contact de la même quantité du corps isolant différemment disposé.

Lame de soufre de 25 centimètres carrés de surface et de 2 millimètres d'épaisseur, qui touche la boule au centre d'une face.

Force initiale.	Force pend. le contact.	Force résiduelle après 5 minut. de contact.
330° + 30°	250° + 30°	286° + 30°

Même lame qui touche la boule par une de ses arêtes arrondie.

330° + 40°	245° + 40°	170° + 40°

En réduisant cette masse de soufre à un petit cylindre terminé en pointe et long de 40 millimètres, et qui touche la boule métallique avec la pointe, après cinq minutes de contact, la boule, chargée comme précédemment, a perdu toute l'électricité. Voici les nombres d'une expérience faite avec une charge plus faible et avec le même cylindre.

Force initiale.	Force pendant le contact.	Force résiduelle après 5 minut. de contact.
140° + 40°	72° + 40°	32° + 40°

Nous verrons, à la fin de ce Mémoire, comment ces résultats, trouvés avec des lames isolantes d'une forme différente, peuvent être interprétés.

19. Je vais maintenant exposer les résultats obtenus en employant des lames de nature différente, et de mêmes dimensions que celles de soufre. Les corps isolants, qui ne le sont pourtant que d'une manière moins parfaite que le soufre et la gomme laque, présentent des résultats très-peu comparables entre eux.

Je dois dire la même chose du verre, qui présente des

différences très-grandes, suivant sa nature et l'état de sa surface. Ces différences du verre, qui sont connues depuis très-longtemps, se sont présentées d'une manière évidente dans toutes mes recherches. J'ai trouvé du verre dont le pouvoir isolant variait considérablement, suivant qu'après avoir été chauffé, on l'avait laissé refroidir dans un air plus ou moins sec. Le cristal et le verre ordinaire comparés de la manière que nous avons dite, en mettant des lames de ces corps en contact avec une boule métallique électrisée, produisent des pertes inégales; c'est toujours le verre, toutes les autres circonstances étant égales, qui produit la plus grande perte.

Ces différences ne se vérifient pas pour le soufre et la gomme laque. Ces deux corps réduits en lames, convenablement chauffées et laissées refroidir dans l'air, quand même il n'est pas tout à fait sec, donnent toujours des résultats constants. Dans les tableaux suivants, j'ai comparé le pouvoir isolant du soufre, de la gomme laque et du verre. Ces corps étaient réduits en lames carrées de 9 centimètres de surface, et de 3 millimètres d'épaisseur.

	FORCE ÉLECTRIQUE initiale.	FORCE ÉLECTRIQUE pendant le contact de la lame.	FORCE ÉLECTRIQUE résiduelle après cinq minutes de contact.
Soufre........	$258^{\circ} + 58^{\circ}$	$183^{\circ} + 58^{\circ}$	$231^{\circ} + 58^{\circ}$
Gomme laque..	259 + 58	189 + 58	230 + 58
Verre.........	259 + 58	180 + 58	40 + 58

Il n'y a donc pas de différence sensible avec ce procédé entre la gomme laque et le soufre, pour la perte que ces corps, réduits en lames, produisent dans l'électricité d'une boule métallique qu'ils touchent. Voici encore des nombres obtenus avec des charges électriques moindres, en opérant avec une lame de gomme laque semblable à celle de soufre du tableau n° I.

FORCE ÉLECTRIQUE initiale.	FORCE ÉLECTRIQUE pendant le contact de la lame.	FORCE ÉLECTRIQUE résiduelle après cinq minutes de contact.
254° + 30°	143° + 30°	236° + 30°
135 + 30	96 + 30	120 + 30

Je rapporterai aussi deux expériences faites avec des lames de mica, de 4 centimètres carrés de surface et excessivement minces, telles qu'on les obtient en détachant des feuilles d'une grosse lame. Une de ces lames avait moins de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Force initiale.	Force résiduelle après cinq minutes de contact.
264° + 30°	75° + 30°

Avec une autre lame encore plus mince :

258° + 30°	54° + 30°

20. En donnant sur le verre des couches d'un verni de gomme laque, j'ai trouvé qu'il fallait que cette couche, pour les charges électriques sur lesquelles j'opérais, fût au moins de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur pour que la surface ainsi formée se conduisît comme une surface de gomme laque. Ce résultat prouve aussi que l'électricité se propage à travers le corps isolant. Voici deux expériences faites avec une lame de verre de 9 centimètres carrés de surface, sur laquelle on a donné des couches de verni de gomme laque à chaud.

	FORCE ÉLECTRIQUE initiale.	FORCE ÉLECTRIQUE résiduelle après cinq minutes de contact.
Lame de verre avec cinq à six couches de verni	160° + 30°	82° + 30°
Lame de verre avec une couche de un quart de millimètre...	124 + 30	102 + 30

Il est facile de comparer ces nombres avec ceux que nous avons déjà donnés, et de trouver la vérité du résultat que nous en avons déjà déduit.

21. J'ai composé des lames isolantes avec différentes couches de gomme laque, entre lesquelles je mettais des lames très-minces d'étain. Ces couches isolantes étaient d'une épaisseur beaucoup plus grande que celle que les charges électriques employées pouvaient traverser. J'ai trouvé, avec des lames de soufre ou de gomme laque, que la perte était la même que si les lames métalliques n'existaient pas.

Voici les expériences. La première est faite avec deux lames de soufre de 30 centimètres carrés de surface et de 2 millimètres d'épaisseur, entre lesquelles j'avais une lame d'étain très-mince de 4 centimètres carrés de surface.

Force initiale.	Force résiduelle après cinq minutes de contact.
332° + 30°	300° + 30°
170° + 30°	145° + 30°

Avec deux lames de gomme laque et la lame d'étain entre elles.

246° + 30°	234° + 30°
118° + 30°	102° + 30°

22. J'ai trouvé aussi que si les lames de soufre et de gomme laque sont électrisées par frottement avant de les mettre en contact avec la boule métallique, la perte qu'elles produisent dans l'électricité positive de la boule métallique pendant les cinq minutes de contact, était la même que quand ces lames n'étaient pas électrisées. La différence est dans la force électrique pendant le contact de la lame, qui se réduit à zéro, dans le cas de lames électrisées. Ce cas ressemble à celui de l'électrophore dont le disque est simplement posé sur la lame isolante.

23. L'influence de la chaleur sur les corps isolants, soufre et gomme laque, modifie notablement leur idio-

électrité. J'ai trouvé qu'une différence très-petite de température fait varier considérablement le pouvoir isolant de ces corps. La différence a été toujours plus grande pour la gomme laque que pour le soufre, pour une même augmentation de température. Nous avons déjà vu dans la première partie de ce Mémoire, que la boule de la balance de Coulomb, qui est isolée parfaitement avec une tige de gomme laque, de la longueur employée par ce physicien, quand on opère de + 15 à 20 degrés centigrades, n'est plus isolée parfaitement au delà de cette température. Ainsi, j'ai trouvé que la perte moyenne d'électricité dans l'air très-sec, étant exprimée dans un cas par la fraction $\frac{1}{337}$ à + 13°,8 centigrades, lorsque la boule fixe était soutenue par une seule tige de gomme laque, cette fraction était sensiblement la même ($\frac{1}{330}$), lorsque cette boule était soutenue par trois tiges semblables. En répétant ces deux expériences à + 22 degrés centigrades, les fractions ne sont plus les mêmes, et la seconde est beaucoup plus grande que l'autre, ce qui prouve le défaut d'idio-électricité produit dans la gomme laque par l'augmentation de température.

Je dois faire remarquer ici que ces résultats se rapportent à des charges beaucoup plus fortes que celles employées dans les expériences que nous avons décrites, et beaucoup plus fortes, par conséquent, que celles avec lesquelles Coulomb opérait.

C'est aussi en opérant avec des charges assez fortes, que j'ai trouvé que pour des températures qui n'allaient pas au delà de + 20 degrés centigrades, le soufre était sensiblement moins isolant que la gomme laque. Ainsi, dans le même air sec, à + 13°,8 centigrades, ayant avec la gomme laque la perte moyenne exprimée par la fraction $\frac{1}{337}$, cette fraction était $\frac{1}{205}$ lorsque les deux boules étaient soutenues par des tiges de soufre. Je dois faire remarquer que

ces tiges de soufre avaient une épaisseur plus grande que les tiges de gomme laque.

Pour étudier l'influence de la température sur le pouvoir isolant du soufre et de la gomme laque, j'ai fait construire deux cubes de 6 centimètres de côté, l'un de soufre, l'autre de gomme laque; chacun de ces cubes était coupé à moitié, et il y était pratiqué au centre une cavité sphérique ayant les dimensions de la boule de la balance. C'était une espèce de moule où l'on pouvait renfermer la boule. Ces cubes étaient parfaitement desséchés, et je mettais dans les moules la boule électrisée, pour un certain temps.

Lorsque la perte dans l'air sec était exprimée à + 13°,8 centigrades par la fraction $\frac{1}{337}$, j'ai trouvé que cette fraction était $\frac{1}{57}$ dans le moule de gomme laque, et $\frac{1}{51}$ dans le moule de soufre. Ces deux moules ayant été portés à la température de + 35 degrés centigrades, les fractions sont devenues $\frac{1}{21}$ pour la gomme laque, et $\frac{1}{40}$ seulement pour le soufre.

24. Il me reste enfin à exposer les expériences par lesquelles il sera prouvé, d'une manière incontestable, que l'électricité négative dont la boule métallique est chargée se propage sur une lame isolante plus facilement que la positive. J'ai employé dans ces expériences des lames de soufre et de gomme laque parfaitement désélectrisées et desséchées. Ces lames avaient 30 centimètres carrés de surface, et elles ont été les mêmes pour l'électricité positive que pour la négative. Voici les résultats obtenus.

FORCE ÉLECTRIQUE initiale.	FORCE ÉLECTRIQUE pendant le contact de la lame.	FORCE ÉLECTRIQUE résiduelle après cinq minutes de contact.
Tableau n° I. — *Lame de soufre.* Électricité positive.		
+ 300° + 30°	220° + 30°	295° + 30°
195 + 30	126 + 30	175 + 30
100 + 30	60 + 30	88 + 30
Lame de soufre. Électricité négative.		
— 300 + 30	175 + 30	232 + 30
190 + 30	70 + 30	104 + 30
90 + 30	70 + 30	82 + 30
Tableau n° II. — *Lame de gomme laque.* Électricité positive.		
+ 254 + 30	143 + 30	236 + 30
135 + 30	95 + 30	120 + 30
Lame de gomme laque. Électricité négative.		
— 254 + 30	116 + 30	210 + 30
176 + 30	40 + 30	112 + 30

Quoique ces nombres ne varient pas proportionnellement aux charges électriques avec une loi constante, toutefois ayant été obtenus à la suite d'expériences faites avec toute l'exactitude possible, en employant les mêmes lames, parfaitement désélectrisées, et successivement les mêmes pour l'électricité positive et pour l'électricité négative, il est impossible de ne pas en conclure que l'électricité négative se propage d'une boule métallique sur une lame isolante plus facilement que la positive, et que cette différence est d'autant plus grande, que la charge électrique est plus forte.

Cette différence doit certainement intervenir dans l'explication des figures si célèbres de Lichtenberg. Ces figures prouvent que l'électricité positive se propage en ramifications, et par conséquent en filets resserrés, et distribués

inégalement sur les surfaces isolantes; au contraire, l'électricité négative se propage uniformément, en rayons également distribués autour du point électrisé. Il est évident que cette différence peut s'expliquer en disant que l'électricité négative, qui se propage plus facilement que la positive sur des surfaces isolantes, doit de même se distribuer plus uniformément autour des points électrisés, et de là les traces rondes avec l'électricité négative, et les ramifications avec la positive.

25. Je dois enfin exposer les expériences avec lesquelles j'ai étudié les modifications électriques d'un corps isolant qui se trouve, comme dans la bouteille de Leyde, interposé entre deux charges électriques de nature contraire, répandues sur des corps conducteurs.

L'appareil que j'ai employé dans ces expériences consiste toujours dans la même balance que j'ai décrite, *fig.* 4. J'ai opéré de la manière suivante : la lame isolante était soutenue par une tige de gomme laque, et sur une des faces de cette lame, on fixait avec un peu de cire un disque d'étain de 5 millimètres de diamètre, et auquel on avait laissé attaché un ruban, également d'étain, de 2 millimètres de largeur, qui, appliqué sur la tige, descendait jusqu'au pied en bois, mettant ainsi ce disque en communication avec le sol. Je commence par électriser la balance de la manière ordinaire, et j'attends que l'aiguille mobile se fixe à un certain angle, après avoir tordu le fil d'un certain nombre de degrés. L'air de la balance est assez sec avec du chlorure de calcium, pour qu'on puisse regarder comme nulle la perte par l'air dans l'espace de dix à quinze minutes. J'ai toujours opéré avec des charges très-faibles.

L'aiguille mobile étant fixée, j'introduis la lame isolante, et je l'apporte au contact de la boule fixe, sur la face qui n'est pas armée. On voit immédiatement l'aiguille mobile descendre, et alors en détordant le fil, je puis mesurer la force électrique qui s'exerce entre les deux boules

pendant que l'une forme l'armature de cette espèce de carreau magique. Après cinq minutes de contact, j'ôte la lame isolante, et en général l'aiguille mobile est repoussée; en tordant de nouveau le fil, je détermine la force électrique qui reste entre les deux boules.

Il est évident que par ce procédé je puis comparer avec les différents corps isolants le degré d'induction avec lequel ces corps opèrent, étant interposés entre deux corps conducteurs chargés d'électricité contraire, et dans le même temps étudier aussi comparativement comment l'électricité passe sur ces lames isolantes lorsqu'elles sont employées comme dans la bouteille de Leyde.

26. Les lames isolantes que j'ai employées étaient carrées, de 25 centimètres de surface, et de 2 millimètres d'épaisseur. Je décrirai, comme précédemment, les résultats de mes expériences, en les réunissant en tableaux, dans lesquels je donnerai pour chaque lame isolante, d'abord la force électrique pendant le contact de la lame isolante armée, et ensuite la force électrique qui reste après cinq minutes de contact. Toutes ces lames, avant d'être soumises à l'expérience, étaient chauffées pendant quelques minutes sur des charbons, puis mises dans l'air sec de la balance, pour y prendre la température ambiante. Les disques d'étain étaient parfaitement appliqués sur la lame, au milieu d'une de ses faces; on avait soin aussi de s'assurer d'avance que ces lames n'avaient aucune trace d'électricité. Enfin, toutes mes expériences ont été faites à la température de + 18 à 20 degrés centigrades, et le contact a toujours été de cinq minutes.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle.
Lame de soufre	200° + 30°	35° + 30°	168° + 30°
Idem	200 + 30	40 + 30	178 + 30
Lame de gomme laque	202 + 30	35 + 30	154 + 30
Idem	200 + 30	30 + 30	150 + 30
Lame d'acide stéarique ou de bougie stéarique	202 + 30	38 + 30	140 + 30
Idem	200 + 30	35 + 30	138 + 30
Idem	180 + 30	12 + 30	100 + 30
Lame de résine	190 + 30	55 + 30	152 + 30
Lame de verre à vitre	200 + 30	25 + 30	100 + 30
Idem	200 + 30	20 + 30	92 + 30
Idem	195 + 30	26	68 + 30
Idem	200 + 30	16	22

On voit qu'avec la lame de verre, je n'ai jamais pu parvenir à des résultats constants et comparables entre eux; la charge pendant le contact, et la charge résiduelle, ont été toujours beaucoup plus faibles que celles données par les autres lames.

27. En comparant ce tableau avec ceux obtenus avec des lames isolantes non armées, il n'est pas difficile de découvrir qu'il y a une grande différence entre les deux cas. La force électrique pendant le contact de la lame et la force résiduelle sont beaucoup moindres lorsque la lame isolante est armée que quand elle ne l'est pas.

Ces résultats évidents me semblent démontrer clairement la pénétration des charges électriques contraires qui existent sur les deux faces de la lame isolante. Dans tous les cas, on trouve que la perte de l'électricité de la boule est d'autant plus grande, que la charge électrique a diminué davantage pendant le contact de la lame isolante.

28. Il n'est pas difficile de prouver d'une manière directe l'existence de cette pénétration de deux charges con-

traires, dans l'intérieur du corps isolant. C'est surtout avec de grosses lames d'acide stéarique ou de *sperma ceti*, que ces expériences réussissent bien, car il est facile d'enlever à ce corps l'électricité. Je suppose que j'ai une de ces lames armée comme un carreau magique, qu'on électrise en tenant une de ces armatures en communication avec le conducteur d'une machine électrique, et l'autre avec le sol. En essayant à l'électroscope la lame isolante désarmée, on la trouve chargée d'électricité positive sur la face qui était en communication avec le conducteur, et sur l'autre d'électricité négative. Ce résultat a été reconnu sur tous les corps isolants. M. Faraday a fait les mêmes expériences, en employant deux lames de *sperma ceti* pour en faire un carreau magique. En continuant à électriser le carreau magique formé avec la lame d'acide stéarique ou de *sperma ceti*, on la trouve électrisée tout entière d'électricité positive. Il suffit alors, ou d'en chauffer la surface avec la flamme d'une lampe à alcool, ou de l'abandonner à elle-même pour avoir de nouveau les signes d'électricité positive sur une face, et de négative sur l'autre. Si l'on remet les armatures et que l'on charge le carreau magique de manière que la face qui était positive soit en communication avec le sol, et que l'autre, qui était négative, communique au conducteur, on aura, après quelques tours, renversé les signes d'électricité présentés par les faces de la lame isolante. Mais si on l'abandonne à elle-même, ou si on la chauffe, on obtiendra de nouveau des signes d'électricité positive sur celles qui étaient devenues négatives, et *vice versâ*. Il n'est pas difficile de répéter plusieurs fois ces alternatives sur la même lame.

Pour réussir dans ces expériences, il faut employer des lames de *sperma ceti* ou d'acide stéarique d'une certaine épaisseur, de 3 ou 4 centimètres, par exemple, électriser lentement, et conserver les charges électriques pendant un certain temps.

Ces expériences réussissent également avec des lames de verre plus minces, telles que celles des bouteilles de Leyde, mais il faut conserver longtemps les charges électriques. M. Belli avait déjà fait une expérience de ce genre avec une petite bouteille de Leyde.

Avec un gros disque de *sperma ceti* ou d'acide stéarique, on réussit facilement à faire une expérience qui explique bien les phénomènes très-connus des résidus des charges de la bouteille, de même que l'occultation de ces charges. Après avoir électrisé sur une de ses faces un gros disque de *sperma ceti* ou d'acide stéarique, on l'abandonne à lui-même. Après quelques minutes, la face, qui était d'abord très-électrisée, donne des signes très-faibles. Qu'on applique alors sur cette face un disque d'étain soutenu par une tige isolante, et qu'on le laisse, pour un temps même très-court, en contact de la lame isolante; on trouve, après avoir enlevé le disque, que la lame donne encore des signes très-forts d'électricité. Cela se produit encore mieux si le disque d'étain a été mis en communication avec le sol, cas dans lequel on le retire chargé d'électricité contraire à celle de la lame isolante.

On peut aussi trouver directement l'état électrique propagé dans les masses isolantes. On prend pour cela des morceaux cubiques ou cylindriques d'acide stéarique ou de *sperma ceti*, et on en fait des carreaux magiques que l'on charge faiblement, mais pendant très-longtemps. Il n'est pas difficile de briser ces morceaux en différents points en employant des lames de verre. On trouve ces morceaux chargés d'électricité positive jusqu'à une certaine profondeur de la face externe, et le contraire pour les autres morceaux qui sont détachés du côté de la face chargée d'électricité négative.

Il est donc prouvé, par ces expériences, que l'électricité se propage dans les corps isolants, de molécule en molécule dans l'intérieur de ces corps, et cela plus ou moins facile-

ment, suivant la grandeur de la charge électrique, la température du corps isolant et le degré du pouvoir isolant. Cette propagation se fait plus rapidement lorsque deux charges électriques contraires sont répandues sur les surfaces opposées de la masse isolante.

J'ai répété de nouveau une expérience que j'ai déjà publiée depuis quelque temps, et qui a quelque rapport avec ce sujet. J'ai employé pour lame du carreau magique un certain nombre de lames de mica appliquées l'une sur l'autre, et j'ai de nouveau trouvé que les faces opposées de chaeune de ces lames présentent des états électriques contraires, qui vont diminuant d'intensité sensiblement, en allant des lames externes vers celles du milieu. J'ai trouvé ensuite, qu'en continuant pendant un certain temps à électriser ce carreau magique, et surtout en employant des charges plus fortes, la lame de mica ainsi formée se comporte à la fin comme celle de *sperma ceti* ou d'acide stéarique, c'est-à-dire qu'on trouve la même électricité sur les deux faces d'une même lame, en allant de la lame externe vers le milieu.

29. En examinant les tableaux rapportés dans cette dernière partie, on trouve évidemment des différences pour la charge électrique pendant l'induction, qui ne peuvent dépendre que de la nature de la lame isolante. Ces différences sont celles que MM. Faraday, Harris et Belli ont prises pour les preuves du pouvoir *spécifique inducteur*. Ayant trouvé que la force électrique résiduelle était toujours d'autant plus petite, que la charge pendant le contact de la lame isolante armée avait diminué, j'ai été conduit à douter de la conséquence que ces physiciens avaient tirée de leurs expériences.

J'ai donc cherché à m'assurer par l'expérience si ces différences n'étaient pas dues à des différences dans la propagation de l'électricité, soit à la surface, soit à une très-petite profondeur dans l'intérieur de ces corps. Voici des

expériences qui me semblent ne pas laisser le moindre doute dans la solution de cette question.

J'ai composé une lame isolante de 25 centimètres carrés de surface, avec des lames de mica réunies à de la gomme laque. Cette lame était une espèce de boîte. Sur la surface extérieure de cette lame, j'avais étendu, avec la flamme, une couche de $2^{mm},50$ de gomme laque. Cette lame se composait donc d'une couche de presque 10 millimètres d'air, interposée entre deux lames de mica couvertes de gomme laque. Après avoir opéré avec cette lame, j'ai versé du soufre fondu dans l'intérieur de cette boîte, et j'ai opéré de nouveau avec cette lame, qui contenait dans ce cas 10 millimètres de soufre au lieu d'air.

Voici les résultats.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle.
Lame avec 10 millimètres d'air....	$232^\circ + 30^\circ$	$90^\circ + 30^\circ$	$204^\circ + 30^\circ$
	$232 + 30$	$95 + 30$	$204 + 30$
Lame avec 10 millimètres de soufre.	$225 + 30$	$93 + 30$	$200 + 30$
	$225 + 30$	$90 + 30$	$200 + 30$

J'ai appliqué une couche de soufre de 2 millimètres sur une lame de flint-glass de 10 millimètres, et j'ai opéré tantôt en touchant la boule électrisée de la balance avec la face de soufre, tantôt avec celle de flint; enfin, j'ai fait aussi une expérience avec une lame de soufre de 12 millimètres d'épaisseur. Voici les résultats.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle.
Lame de soufre................	220° + 30°	95° + 30°	200° + 30°
Idem.............. ...	220 + 30	100 + 30	205 + 30
Lame composée avec le soufre en contact de la boule.....	200 + 30	90 + 30	165 + 30
Idem.................	190 + 30	85 + 30	160 + 30
Idem.................	215 + 30	98 + 30	165 + 30
Lame composée avec le flint en contact de la boule..........	194 + 30	30 + 0	30 + 0
Idem.................	190 + 30	30 + 0	30 + 0
Idem............	290 + 30	20 + 0	20 + 0

La lame de flint avait été, dans ces expériences, chauffée sur des charbons, et refroidie dans l'air sec comme à l'ordinaire.

J'ai préparé deux lames, une de gomme laque de 3 millimètres d'épaisseur, et une autre de soufre, sur les faces de laquelle j'avais étendu une couche de gomme laque de $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur. Voici encore les résultats obtenus avec ces deux lames.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle.
Lame de gomme laque.........	200° + 30°	38° + 30°	175° + 30°
Idem.................	200 + 30	40 + 30	175 + 30
Lame de soufre avec la couche de gomme laque	200 + 30	40 + 30	175 + 30
Idem.................	196 + 30	38 + 30	174 + 30

Voici enfin des expériences qui ont été faites en employant pour lame isolante une lame de verre recouverte d'une couche de gomme laque. J'ai opéré avec trois lames

différentes, chacune d'elles avait 4 millimètres d'épaisseur; la lame de verre n'avait pas la même épaisseur pour toutes les trois, et c'était afin d'avoir une couche de gomme laque d'une épaisseur différente. Sur la lame isolante que j'appellerai A, il n'y avait que quelques couches d'un verni de gomme laque; la lame B était une lame de verre de $3^{mm},50$ d'épaisseur, et sur la face de laquelle j'avais étendu, avec la flamme, une couche de gomme laque de $\frac{1}{2}$ millimètre; enfin, la lame C se composait d'une lame de verre de 2 millimètres d'épaisseur, sur laquelle j'avais étendu une couche de gomme laque de 1 millimètre d'épaisseur. Voici les résultats.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle
Lame A.	$188^o + 30^o$	$20^o + 30^o$	$145^o + 30^o$
Idem	200 + 30	24 + 30	150 + 30
Lame B.	210 + 30	30 + 30	166 + 30
Idem	200 + 30	30 + 30	164 + 30
Lame C.	195 + 30	46 + 30	170 + 30
Idem	190 + 30	45 + 30	166 + 30

Évidemment les résultats que nous venons de rapporter prouvent, d'une manière incontestable, que les différences trouvées par quelques physiciens avec des lames isolantes de différentes natures, employées pour en former des carreaux magiques de grandes dimensions, ne sont pas dues à un pouvoir *inducteur* spécifique, comme on l'avait pensé. En effet, on voit qu'une certaine lame isolante produit les mêmes effets qu'une autre différente, pourvu que la surface de la première lame soit formée d'une couche de la même matière isolante que celle qui compose la totalité de la seconde. Il résulte aussi de nos expériences, que la

couche ajoutée doit avoir une certaine épaisseur, pour qu'elle soit rendue semblable à une lame formée tout entière de la même substance que cette couche. C'est donc à des différences dans la propagation de l'électricité, soit à la surface, soit dans l'intérieur des différents corps isolants, qu'il faut recourir pour s'expliquer les résultats obtenus par les physiciens que nous avons cités et par nous-même. MM. Harris et Belli ont déduit les pouvoirs spécifiques inducteurs, en mesurant la capacité d'une même lame métallique, employée comme armature d'un carreau magique qui était formé avec des lames isolantes différentes. Ce procédé ne diffère pas du nôtre, et par conséquent les résultats qu'ils ont obtenus peuvent facilement s'expliquer de la manière que nous avons trouvé.

M. Faraday emploie un appareil qu'il a appelé *inductionomètre différentiel,* pour prouver le pouvoir spécifique inductif. C'est un disque métallique isolé, qui est placé entre deux disques métalliques semblables à la même distance. Le premier disque étant électrisé avec l'électricité positive, on met les deux autres réunis en communication avec le sol; ces disques restent par conséquent chargés d'électricité négative. Lorsqu'une lame isolante solide est mise à la place de la lame d'air, entre une des faces du disque inducteur et un des disques induits, on voit ce dernier disque donner à l'extérieur des signes d'électricité positive, et l'autre disque induit, qui est resté avec la lame d'air, donnera à l'extérieur des signes d'électricité négative; en d'autres termes, la couche électrique du disque inducteur n'est plus la même sur ses deux faces : cette couche est augmentée sur la face qui regarde la gomme laque, et diminuée sur l'autre qui regarde l'air. Ces résultats sont très-simples et ne prouvent que la différence du pouvoir inducteur entre une couche gazeuse et une couche solide isolante. Si dans l'expérience de M. Faraday la lame solide isolante ne touche pas les disques, et si elle est retirée sans

être électrisée, l'effet obtenu aura été du même genre que ceux que nous avons étudiés au commencement de ce Mémoire, pour prouver le pouvoir attractif différent que les corps isolants exercent sur l'électricité. Une expérience du même genre, mais beaucoup plus simple, peut se faire en introduisant une lame isolante entre les deux boules électrisées de la balance. A l'instant, la déviation diminue, et elle se rétablit en enlevant la lame qui est à l'état naturel. Avec ce procédé, on ne découvre pas des différences sensibles entre le soufre, la gomme laque et la résine.

Les autres expériences de M. Faraday pour prouver le pouvoir spécifique inductif, ont été faites avec un appareil qui consiste en deux carreaux magiques tout à fait semblables entre eux, dont l'un a constamment pour lame isolante une lame d'air, et l'autre une lame isolante variable. M. Faraday électrise le carreau magique à lame d'air, et puis il distribue la charge électrique d'une armature de ce carreau sur une armature de l'autre, qui a une lame isolante solide. Après, il répète la même opération en chargeant d'abord le carreau magique à lame isolante solide, et puis en divisant la charge avec l'autre. Dans le premier cas, la charge qui reste après le partage sur les deux carreaux est moindre de la moitié de la charge primitive, et dans le second cas elle est plus grande. Ce résultat est en définitive le suivant : une même lame métallique en contact d'une lame isolante, et faisant l'office d'armature chargée d'un carreau magique, pour montrer que la même charge électrique prend des quantités d'électricité différentes, suivant la nature de la lame isolante. On voit par là que ce procédé ne diffère pas de celui de MM. Harris, Belli et du mien, et que le résultat peut s'expliquer de la même manière.

Nous avons aussi exposé les expériences qui prouvent que l'électricité répandue sur la surface d'un corps isolant et propagée dans son intérieur, retourne à l'instant à la

surface de ce corps quand on le touche avec une lame métallique en communication avec le sol.

30. Pour achever l'exposition de mes expériences sur les modifications électriques du corps isolant interposé, comme dans la bouteille de Leyde, entre deux charges électriques de nature contraire, il me reste à décrire les résultats obtenus en opérant avec les deux électricités. J'ai vérifié avec ces expériences, comme avec celles tentées avec des lames isolantes seules, que l'électricité négative se propage plus facilement que la positive, soit sur la surface, soit à l'intérieur des corps isolants.

Voici le tableau des expériences faites avec les mêmes lames pour les deux électricités. Il est presque inutile de dire que toujours ces lames étaient parfaitement privées d'électricité avant de les soumettre à l'expérience, et disposées entre la boule électrisée de la balance de Coulomb et le disque d'étain en communication avec le sol.

	FORCE électrique initiale.	FORCE électrique pendant le contact.	FORCE électrique résiduelle.
Lame de soufre. Électr. posit.	+200° + 30°	+ 32° + 30°	+170° + 30
Idem....................	+200 + 30	+ 34 + 30	+170 + 30
Idem. Électricité négative	—200 + 30	— 20 + 30	— 80 + 30
Idem. *Idem*.........	—200 + 30	— 18 + 30	— 80 + 30
Lame de gomme laq. Él posit.	+175 + 30	+ 40 + 30	+140 + 30
Idem....................	+178 + 30	+ 45 + 30	+145 + 30
Idem. Électricité négative	—190 + 30	— 30 + 30	—135 + 30
Idem. *Idem*.........	—190 + 30	— 35 + 30	—140 + 30

Les deux lames de gomme laque et de soufre de cette expérience n'avaient pas exactement la même épaisseur; la première était plus mince que l'autre.

En comparant ces résultats avec ceux qui ont été obtenus avec les lames isolantes sans armature métallique, on

trouve que l'inégalité de la perte des deux électricités dans les mêmes circonstances est plus grande lorsque ces lames isolantes sont armées, et nous avons déjà prouvé que la propagation de l'électricité sur la surface des corps isolants, et dans l'intérieur, est plus facile quand une charge électrique contraire existe sur la surface opposée de ces mêmes corps.

Conclusions.

1°. Dans les corps isolants en présence d'un corps électrisé, il se développe un état électrique moléculaire tout à fait analogue à l'état magnétique qui se produit dans le fer doux en présence d'un aimant. Chaque molécule du corps isolant a alors les deux états électriques contraires développés sur ses faces opposées.

2°. Cette électrisation moléculaire se développe dans un degré différent pour les différents corps isolants, ce qui explique le pouvoir attractif inégal du soufre et de la résine sur un même pendule électrisé; il en est de ces corps pour l'électricité, comme du fer, de la fonte, de l'acier, qui sont en présence d'une aiguille aimantée.

3°. Dans les corps isolants, l'électrisation moléculaire se développe ou cesse au moment même où la présence du corps électrisé commence ou cesse.

4°. Il existe entre les corps magnétiques et les corps isolants une différence notable; dans les premiers, les états magnétiques moléculaires ne peuvent jamais passer d'une molécule à l'autre, tandis que dans les corps isolants les états électriques moléculaires peuvent se détruire, et l'électricité se propage soit à la surface, soit dans l'intérieur de ces corps.

5°. Le pouvoir isolant consiste dans la résistance plus ou moins grande, opposée par les corps qui en sont doués, à la destruction des états électriques moléculaires par l'entrée ou la sortie du fluide électrique des molécules mêmes;

dans tous les cas, le fluide électrique ne pourrait jamais pénétrer dans les molécules d'un corps isolant, sans avoir vaincu la force répulsive du même fluide développé d'abord sur les molécules mêmes. En conséquence, il dépend des dimensions du corps isolant, de recevoir plus ou moins facilement l'électricité du corps conducteur électrisé qui le touche.

6°. Les corps gazeux se conduisent comme des molécules isolantes, libres de se mouvoir dans tous les sens; des molécules gazeuses sont d'abord attirées au contact du corps électrisé, où elles restent plus ou moins longtemps, suivant la quantité de l'électricité et le degré du pouvoir isolant du gaz. Il faut un temps quelquefois très-long pour que les molécules gazeuses, attirées par le corps électrisé, s'en détachent après avoir reçu l'électricité du corps; ce qui explique comment la perte de l'électricité dans l'air devient moindre, si l'air est renouvelé rapidement au contact du corps électrisé.

7°. Le pouvoir isolant des corps gazeux varie comme celui des corps isolants solides par la température et la nature de ces corps; les molécules de l'hydrogène de l'air, de l'acide carbonique, ont sensiblement le même pouvoir isolant, mais les différences sont très-grandes entre ces molécules et celles de la vapeur d'eau, d'alcool et d'éther sulfurique.

ÉTUDES SUR LA COMPOSITION DE L'EAU DE LA MÉDITERRANÉE ET SUR L'EXPLOITATION DES SELS QU'ELLE CONTIENT;

PAR M. J. USIGLIO.

SECOND MÉMOIRE (1).

Résultats de l'évaporation spontanée de l'eau de mer.

Dans un précédent Mémoire, on a cherché à faire connaître la composition réelle de l'eau de la Méditerranée devant les salines de Cette, et à doser directement les sels qu'elle contient, en évitant de la soumettre à aucune concentration ou évaporation qui pût vicier les résultats de l'analyse. C'était une pure recherche chimique ordinaire, et les résultats en seront d'autant plus exacts, qu'on sera parvenu à éliminer plus de chances d'erreurs. Dans le second Mémoire on va rechercher ce qui se passe lorsque cette eau est soumise à une évaporation régulière et méthodique qui en diminue de plus en plus le volume et fasse déposer successivement, lorsqu'il y aura lieu, les divers sels qu'elle contient. Cette étude peut être regardée comme formant les principes de celle de l'art du saunier ou exploitant de l'eau de la mer : elle se rapporte à l'une des principales bases théoriques de cet art, qui n'a guère jusqu'ici été dirigée que par la routine ou par des résultats d'expériences incomplètes.

Les phénomènes que présente l'évaporation de l'eau de la mer se composent de deux séries de faits très-distincts. Lorsqu'on prend de l'eau de mer ordinaire à 3°,5 de l'aréomètre, et qu'on l'évapore d'une manière méthodique, de façon à rendre les résultats comparables, on obtient, jusqu'à 35 degrés de l'aréomètre, une série de dépôts réguliers, constants pour les mêmes températures et faciles à reproduire, et la marche de l'opération conserve une ana-

(1) *Voyez* le premier Mémoire, page 92 de ce volume.

logie constante avec ce qui s'opère en grand dans les industries salinières. Au delà de 35 degrés, les moindres variations dans la température font varier les résultats, et une étude systématique présente de grandes difficultés. Elle serait d'ailleurs privée de toute utilité pratique, parce que les circonstances systématiques dans lesquelles elle serait faite seraient sans analogie avec ce qui se passe dans les arts dont les phénomènes sont sans cesse modifiés par les circonstances diverses dans lesquelles on opère. On se bornera donc, pour cette seconde partie, à analyser succinctement la marche des phénomènes industriels, et à indiquer les causes de leur complication.

PREMIÈRE PARTIE.

Évaporation jusqu'à 35 *degrés de l'aréomètre.*

Les expériences dont on trouvera plus bas les résultats ont été faites en évaporant l'eau de la mer dans une étuve semblable à celle que Darcet a décrite, en novembre 1821, dans les *Annales de l'industrie nationale et étrangère*. La chaleur était fournie par une lampe à double courant d'air placée à la partie inférieure. Un tirage ménagé par des trous munis de bouchons renouvelait convenablement l'air. Deux thermomètres placés derrière des plaques de cristal faisaient connaître la température. Une quantité considérable de chaux vive, renouvelée aussi fréquemment qu'il était nécessaire, desséchait l'air et activait l'évaporation du liquide qui était placé à l'étage moyen dans de grandes capsules en porcelaine.

Avec cet appareil on pouvait aisément maintenir, pendant plusieurs jours, une température constante de 40 degrés à l'étage moyen de l'étuve. Cette température est celle des eaux des salines lorsqu'elles sont en couche mince, de manière que l'évaporation se faisait dans des circonstances analogues à celles d'une exploitation industrielle.

Quelques expériences préliminaires avaient appris que

le liquide à la température de 40 degrés offre à l'aréomètre une densité plus faible de 1 degré environ que s'il était à la température de 15 à 16 degrés. Il était donc facile de connaître à très-peu près le moment où l'expérience était conduite jusqu'au degré aréométrique qu'on voulait obtenir pour le liquide refroidi.

Pour mesurer le poids du sel déposé, le liquide évaporé était retiré de l'étuve et refroidi à la température ordinaire. La densité en était ensuite prise très-exactement avec un aréomètre indiquant les dixièmes de degré, et était notée. Le liquide était décanté. Il restait dans la capsule un dépôt salin qui était jeté sur un filtre taré. La capsule était lavée avec une partie du liquide lui-même, et cette eau de lavage était jetée sur le filtre. Au-dessous de 25 degrés, le dépôt ne consistait qu'en carbonate et sulfate de chaux, et était exempt de sel marin; il était lavé avec un peu d'eau alcoolisée. Au-dessus de 25 degrés, ce lavage était supprimé. Le résidu de ce filtrage était fortement comprimé à plusieurs reprises dans du papier joseph, et ensuite desséché à l'étuve et pesé.

Pour mesurer le volume du liquide existant à un degré aréométrique déterminé, on avait soin de recueillir l'égouttage du filtre dans la capsule où se trouvait le liquide de décantation, tant que cet égouttage était de même nature et de même densité que le liquide évaporé. Cela fait, on lavait à plusieurs reprises avec de l'eau distillée les filtres et les papiers joseph provenant de la dessiccation du sel de la même opération; on y ajoutait, s'il y avait lieu, l'eau alcoolisée qui avait servi au lavage du sel lorsque ce lavage avait été fait ainsi; on mettait ensuite ce liquide dans l'étuve, et on le ramenait, par une évaporation lente, à être de même densité que le liquide décanté; on réunissait enfin ces deux liquides de même densité, et on en prenait le volume avec des éprouvettes graduées en centimètres cubes.

C'est au moyen de ces procédés, en répétant plusieurs fois les expériences, et en prenant les moyennes des résultats, lorsque, après les premiers tâtonnements, les expériences étaient devenues concordantes, qu'on a obtenu les résultats suivants, en employant de l'eau de la mer prise à 3000 et à 5000 mètres de distance de la côte, et à 1 mètre environ de profondeur au-dessous de la surface.

Cinq litres d'eau de mer pesant 5^{kil},129 laissent déposer à l'évaporation les sels suivants :

A 3°,5 de l'aréomètre. Eau de mer ordinaire. Dépôt nul.

A 7°,1, 0^{gr},336 de carbonate de chaux contenant 0,016 d'oxyde de fer.

De 7°,1 à 14 degrés, des traces d'un sel analogue. Dépôt sensiblement nul.

A 16°,75, un dépôt de 3^{gr},065 composé de 0,265 de carbonate de chaux, 2,80 de traces de carbonate de magnésie et de sulfate de chaux hydraté.

A 20°,5, dépôt de 2^{gr},81, composé de sulfate de chaux pur, bien défini et cristallisé.

A 22 degrés, dépôt de 0^{gr},92 du même sel.

A 25 degrés, dépôt de 0^{gr},80 du même sel et cristallisation confuse.

Au delà de 25 degrés, les dépôts sont plus compliqués; leur composition est exprimée dans le tableau suivant :

DEGRÉ de l'aréomètre.	POIDS total du dépôt.	CORPS ÉLÉMENTAIRES POUR 100 GRAMMES.						COMPOSITION SYSTÉMATIQUE.					
		Eau.	Chaux.	Magnésie.	Brome.	Chlore.	Acide sulfurique.	EAU.	Sulfate de chaux.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnésium.	Chlorure de sodium.	Bromure de sodium.
26°,25	gr 17,003	gr 2,55	gr 0,487	gr 0,138	gr "	gr 58,36	gr 0,774	gr 2,55	gr 1,182	gr 0,119	gr 0,214	gr 95,909	gr "
27,00	50,52	2,80	0,416	0,197	traces.	58,08	0,716	2,80	1,156	0,130	0,354	95,52	traces.
28,6	41,70	2,925	0,274	0,330	0,68	57,12	0,698	2,925	0,665	0,315	0,521	94,684	0,875
30,2	13,95	3,30	0,168	0,446	1,002	57,34	0,656	3,300	0,408	0,630	0,540	93,837	1,288
32,4	12,52	5,25	"	0,695	1,6	55,70	0,672	5,25	"	1,016	0,811	90,805	2,060
35,00	11,80	18,40	"	6,684	2,12	37,02	12,000	18,40	"	18,186	1,162	59,514	2,639

Le brome commence à paraître dès les dépôts de 26 degrés ; mais il y est en quantité si faible, qu'il est impossible de l'apprécier. Le procédé suivant a servi à déceler sa présence.

On prend trois morceaux de 20 centimètres de longueur d'un même tube aussi blanc que possible. Ces tubes sont fermés par un bout. Le premier reçoit une certaine quantité de la liqueur à essayer ; on y ajoute de l'éther de manière à recouvrir le liquide de 2 ou 3 centimètres. On opère de même sur un deuxième tube avec une dissolution de chlore récemment préparée. Le troisième tube reçoit la liqueur à essayer, puis de l'éther, puis du chlore. Ces trois tubes sont agités vivement, puis, après un moment de repos, sont rangés l'un à côté de l'autre sur une feuille de papier blanc. Le premier servira à faire connaître que la liqueur à essayer ne colore pas l'éther, ou à en préciser la nuance. Le deuxième fait connaître que la dissolution de chlore ne se colore pas non plus, ou du moins que ce n'est que passagèrement ; s'il existe du brome, la coloration de l'éther du troisième tube contrastant avec celle de l'éther des deux voisins, le révèle aussitôt.

On a admis, dans toutes ces recherches, que le brome existait dans l'eau de mer à l'état de bromure de sodium. Cette hypothèse, qui n'a pas d'influence sur les résultats des analyses, a été celle qui a paru se concilier le mieux avec l'observation des phénomènes : toute autre aurait amené une diminution du chlorure de magnésium dans les sels qui se déposent à mesure que l'évaporation s'avance, tandis qu'en réalité ce chlorure est toujours plus abondant dans les eaux mères à mesure qu'elles se concentrent.

La détermination du volume restant après évaporation et dépôt de sel à divers degrés aréométriques a été faite avec un soin particulier, et par le procédé indiqué plus haut. Voici le tableau des principaux résultats obtenus. Les densités sont en degrés de l'aréomètre, et les volumes en centimètres cubes.

DENSITÉ.	VOLUME.	DENSITÉ.	VOLUME.	DENSITÉ.	VOLUME.	DENSITÉ.	VOLUME.	DENSITÉ.	VOLUME	DENSITÉ.	VOLUME.
Première série.		28°00	0,230 lit	20°.0	0,738 lit	7°. $\frac{1}{10}$	2,665 lit	26°.25	475 cc	*Quatrième série.*	
3°.50	5,000 lit	*Deuxième série.*		23.0	0,613	11.50	1,570	27.00	320	25°.00	5,000 lit
8.00	2,380	3,5	5,000	25.0	0,560	14.00	1,225	28.50	195	26.25	4,225
12.50	1,385	6,00	3,235	29.0	0,178	16.75	0,950	30. $\frac{2}{10}$	151	27.00	2,845
17.50	0,895	9,50	1,980	33.0	0,108	20. $\frac{6}{10}$	0,712	32. $\frac{4}{10}$	115	30.00	1,320
22.00	0,650	12,00	1,422	*Troisième série.*		22.00	0,655	35.00	81	32.25	1,030
25.00	0,560	15,50	1,060	3.5	5,000,00	25.00	0,560	"	"	35.00	0,710

Les résultats de la troisième série ont paru être ceux dont les circonstances avaient été les plus favorables et qui méritaient le plus de confiance. Ceux de la quatrième série peuvent être ramenés à être comparables avec les autres séries, en en multipliant les volumes par 0,112 ou par $\frac{560}{5,000}$; ils servent de vérification utile, à cause de la différence capitale de leur point de départ.

On voit, par cette comparaison, que les différents résultats obtenus sont peu distants les uns des autres. On a déduit des nombres de la troisième série et par interpolation.

Tableau donnant le volume du résidu d'évaporation de l'eau de mer pour chaque degré de l'aréomètre de Baumé.

DEGRÉS.	VOLUME.	DEGRÉS.	VOLUME.	DEGRÉS.	VOLUME.	DEGRÉS.	VOLUME.	DEGRÉS.	VOLUME.	DEGRÉS.	VOLUME.
3°.50	1,000	9°	0,422	15°	0,222	21°.00	0,139	26°.00	0,100	29°	0,036
4.00	0,920	10	0,371	16	0,203	22.00	0,130	26.50	0,084	30	0,031
5.00	0,774	11	0,328	17	0,186	23.00	0,122	27.00	0,064	31	0,027
6 00	0,647	12	0,294	18	0,171	24.00	0,116	27.50	0,052	32	0,024
7.00	0,540	13	0,266	19	0,159	25.00	0,112	28.00	0,044	33	0,021
8.00	0,476	14	0,243	20	0,148	25 50	0,108	28.50	0,038	34	0,019
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	35	0,017

Analyse de l'eau à 25, à 30 et à 35 degrés.

L'eau à 25 degré est le point de départ de l'industrie salinière, puisqu'elle contient encore, au sulfate de chaux près, tous les sels qui sont dans l'eau de mer. Si l'on compare tous les dépôts formés à différents degrés avec l'analyse générale de l'eau de mer, on reconnaîtra qu'à 35 degrés la plus grande partie du sel marin est déposée.

Ce degré, qui est celui où les phénomènes deviennent discontinus, est donc aussi un point important dans l'in-

dustrie. Il était utile de connaître la composition de l'eau amenée par concentration à ces deux degrés; on en a fait une analyse directe, et pour avoir un terme intermédiaire, on a aussi analysé les eaux à 30 degrés, quoique ce degré ne détermine l'apparition d'aucun phénomène particulier. Ces analyses ont toutes été faites par les procédés décrits dans le premier Mémoire.

Analyse de l'eau à 25 degrés. Densité, 1,21.

Cent grammes d'eau à 25 degrés ont donné $0^{gr},126$ de carbonate de chaux; ils contenaient donc $0^{gr},0705$ de chaux.

Un quart de la liqueur filtrée et évaporée, a donné $1^{gr},15$ de phosphate de magnésie. 100 grammes d'eau contiennent donc $1^{gr},684$ de magnésie.

Vingt-cinq grammes ont donné $0^{gr},973$ de sulfate de baryte. 100 grammes contiennent donc $1^{gr},336$ d'acide sulfurique.

Cinq grammes ont donné, par le nitrate d'argent, un précipité sec de $3^{gr},1710$. Ce précipité, réduit et traité par l'acide chlorhydrique faible, a pesé $3^{gr},1615$. La perte a donc été de 0,0095. On déduit de ces chiffres, que 100 grammes d'eau contiennent $0^{gr},336$ de brome et $15^{gr},482$ de chlore.

Cent grammes d'eau traités pour la détermination de la potasse ont donné $1^{gr},328$ de chlorure double de platine et de potassium; ils contiennent donc $0^{gr},257$ de potasse ou $0^{gr},213$ de potassium.

Ces résultats fournissent la comparaison suivante.

COMPOSITION DES SELS.	ÉLÉMENTS.	POIDS OBTENUS pour 100 gr. d'eau de mer à 25 degrés.		POIDS pour 1 litre d'eau.	L'ANALYSE de l'eau de mer conduit aux résultats suivants.	
Sulfate de chaux........	Acide sulfurique.....	0,1007	gr 0,1712	gr 2,072	Sulfate de chaux.........	0,165
	Chaux..............	0,0705				
Sulfate de magnésie.....	Acide sulfurique.....	1,2354	1,8714	22,641	Sulfate de magnésie......	1,874
	Magnésie..........	0,6360				
Chlorure de magnésium..	Chlore.............	1,8010	2,4420	29,548	Chlorure de magnésium...	2,436
	Magnésium.........	0,6410				
Chlorure de potassium...	Chlore.............	0,1910	0,4050	4,900	Chlorure de potassium....	0,402
	Potassium..........	0,2130				
Bromure de sodium......	Brome.............	0,3360	0,4320	5,227	Bromure de sodium.	0,428
	Sodium............	0,0960				
Chlorure de sodium.....	Chlore.............	13,4870	22,2230	268,[illegible]98	Chlorure de sodium......	22,209
	Sodium............	8,7360				
Poids total.................			27,5446	333,289	Total...........	27,514

La vérification contenue dans la dernière colonne est aussi satisfaisante qu'on puisse le désirer. Elle a été établie en remarquant que 1 litre d'eau de mer se réduit à $0^{lit},112$ en passant à 25 degrés, et que sa densité, qui était de 1,0258, devient 1,21; que, par suite, 100 grammes d'eau de mer se réduisent à $13^{gr},211$. Il a d'ailleurs été tenu compte du sulfate de chaux déposé avant 25 degrés.

Analyse de l'eau à 30 *degrés. Densité,* 1,264.

Une analyse semblable à la précédente a donné pour les eaux à 30 degrés les résultats suivants.

INDICATION des sels.	ÉLÉMENTS.	POIDS OBTENUS pour 100 grammes d'eau à 30 degrés.		POIDS contenus dans 1 litre d'eau.	100 GRAMMES D'EAU fournissent :	
Sulfate de magnésie	Ac. sulfuriq. Magnésie...	4,110 2,121	gr 6,231	78,76	Ac. sulfuriq.	4,110
Chlorure de magnésium.	Chlore. .... Magnésium .	5,930 2,111	8,041	101,60	Magnésie...	5,560
Chlorure de potassium..	Chlore. .... Potassium ..	0,688 0,761	1,449	18,32	Potasse.	0,916
Bromure de sodium..	Brome. .... Sodium... .	0,901 0,260	1,161	14,72	Brome.	0,901
Chlorure de sodium..	Chlore.... Sodium....	10,220 6,610	16,830	212,80	Chlore......	16,838
	Total..........		33,712	426,20	On en déduit soude totale.	8,56

L'eau à 30 degrés est un point intermédiaire qui ne représente aucun phénomène important. Cette analyse peut néanmoins servir à contrôler celle des précipités obtenus entre 25 et 30 degrés.

Analyse de l'eau à 35 *degrés. Densité,* 1,32.

Les deux analyses ci-dessus font connaître combien la proportion des sels, et surtout celle du chlorure de magnésium, croît rapidement à mesure que l'eau de mer se concentre. On conçoit dès lors qu'à 35 degrés les phénomènes doivent être variables, et en raison de la puissante affinité du liquide pour la vapeur d'eau, et par suite des réactions diverses que le plus léger changement de température peut occasionner dans la masse saline; ce qui rend très-variable la composition des dépôts qui se forment vers 35 degrés. L'analyse dont les résultats sont ci-après ne peut donc pas être aussi facilement vérifiée, ni aussi exactement comparable avec celle d'autres résidus d'évaporation obtenus au même degré de concentration, dans des circonstances un peu différentes. Les diverses expériences faites dans le but de la contrôler n'ont donc pas pu fournir des résultats tout à fait identiques, et ce n'est qu'avec cette réserve qu'on donnera les nombres suivants, qui sont la moyenne des deux analyses dont l'exactitude est la plus probable. L'eau qui a été employée a été amenée directement à 35 degrés, et n'a pas été refroidie au-dessous de 18 degrés centigrades; c'est ainsi que l'on avait pratiqué pour l'eau qui avait donné le dépôt de sel entre 32 et 35 degrés de densité. Ces eaux ont donc été soustraites, autant que possible, à la chance des réactions chimiques que les variations de température causent toujours dans les eaux fortement concentrées.

INDICATION des sels.	ÉLÉMENTS.	POIDS OBTENUS pour 100 grammes d'eau à 35 degrés.		POIDS contenus dans 1 litre d'eau.	100 GRAMMES D'EAU fournissent :	
					Moyenne de deux expér.	
Sulfate de magnésie	Ac. sulfuriq.	5,725	gr 8,676	114,48	Ac. sulfuriq.	5,7255
	Magnésie..	2,951				
Chlorure de magnésium.	Chlore.....	10,913	14,796	195,31	Chlore......	19,4475
	Magnésium	3,883				
Chlorure de potassium..	Chlore......	1,187	2,497	32,96	Brome......	1,2005
	Potassium .	1,310				
Bromure de sodium..	Brome......	1,2005	1,545	20,39	Magnésie. ..	9,2970
	Sodium.....	0,345				
Chlorure de sodium.	Chlore.....	7,347	12,105	159,79	Potasse.....	1,5790
	Sodium.....	4,758				
	Totaux............		39,619	522,93	On en déduit soude totale.	6,881

Le tableau suivant résume les résultats principaux que l'on a recueillis sur l'évaporation de 1 litre d'eau de mer, et présente la comparaison de ces résultats avec ceux de l'analyse directe de l'eau de mer. Toutes les expériences ont été faites sur 5 litres d'eau. Les nombres ci-dessous sont les cinquièmes des chiffres obtenus.

DEGRÉS de l'aréomètre de Baumé.	VOLUMES restant après l'évaporation et le dépôt.	DÉPÔTS OBTENUS A DIFFÉRENTES DENSITÉS							
		Oxyde de fer.	Carbonate de chaux.	Sulfate de chaux hydraté.	Chlorure de sodium.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnésium	Bromure de sodium.	Chlorure de potassium.
3°.5	1,000	"	"	"	"	"	"	"	"
7.1	0,533	0,0030	0,0642	"	"	"	"	"	"
11.5	0,316	......	traces.	"	"	"	"	"	"
14.0	0,245	......	traces.	"	"	"	"	"	"
16.75	0,190	......	0,0530	0,5600	"	"	"	"	"
20.60	0,1445	......	......	0,5620	"	"	"	"	"
22.00	0,131	......	......	0,1840	"	"	"	"	"
25.00	0,112	......	......	0,1600	"	"	"	"	"
26.25	0,095	......	......	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	"	"
27.00	0,064	......	......	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	"	"
28.50	0,039	......	......	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	"
30.20	0,0302	......	......	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	"
32.40	0,023	......	......	....	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	"
35.00	0,0162	......	......	....	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	"
Total des sels déposés..........		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	"
Ajoutant les sels contenus dans les 0,0162 d'eau à 35 degrés....		......	......	....	2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Total des sels contenus dans 1 lit. d'eau de mer ..		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339
Analyse directe de l'eau de mer...		0,0030	0,1170	1,760	30,1830	2,5410	3,302	0,570	0,518
Différences.......		"	"	—0,011	—0,4871	—0,0623	+0,0152	—0,0176	+0,0159

Ces différences sont peu considérables si l'on a égard à toutes les chances de pertes qui résultent des opérations variées qui compliquent l'analyse par évaporation.

SECONDE PARTIE.

Évaporation au-dessus de 35 *degrés.*

La marche de l'évaporation continue des eaux dans les salines est identique avec ce qui vient d'être décrit, jusqu'à la densité de 25 degrés. Cette identité se soutient même assez bien jusqu'à 30 degrés; mais au delà, et surtout en approchant de 35 degrés, les différences de température entre le jour et la nuit compliquent les phénomènes de telle sorte, qu'on n'obtient plus sur le sol que des mélanges très-variables de sel marin, avec du sulfate et du chlorhydrate de magnésie.

Au delà de 35 degrés, les résultats sont encore plus variables. Les mélanges de sels qui se déposent varient de composition, sans règle, sans qu'on puisse établir aucune prévision, et, outre les sels dont il vient d'être question, ils contiennent des quantités très-diverses de sulfate et de chlorhydrate de potasse. Les sels qu'on obtient ainsi, dans des circonstances convenables, donnent depuis $\frac{11}{10}$ jusqu'à $\frac{17}{10}$ de leur poids d'alun; il arrive même quelquefois qu'on trouve de la potasse dans les dépôts formés sous des eaux dont la densité n'est que de 34 à 35 degrés; mais ces dépôts ne proviennent que d'une variation dans la composition des eaux, et l'observation ainsi exprimée ne serait pas complète.

En effet, il arrive souvent que l'eau parvenue à 35 degrés à la fin de la journée et laissée sur le sol, s'est refroidie notablement pendant une belle nuit sereine et une brise fraîche. Elle donne alors un dépôt de sulfate de magnésie précipité par le refroidissement. L'eau mère sur ce dépôt n'a plus que 32 à 33 degrés. Le lendemain, le soleil

échauffe cette eau, elle redissout bien une partie du dépôt formé pendant la nuit, mais elle n'en dissout qu'une partie, elle se concentre de nouveau en laissant déposer du sel marin contenant à peine quelques traces de sels de potasse, et atteint de nouveau vers le soir la densité de 35 degrés. Une nouvelle nuit froide fait produire un second dépôt de sulfate de magnésie, et ramène les eaux à 33 degrés. Le troisième jour, une nouvelle concentration produit un nouveau dépôt diurne. Ce dépôt contient de 9 à 11 pour 100 de sels de potasse. On voit que toutes ces alternatives ont dénaturé les eaux; elles empêchent qu'on ne puisse les comparer avec celles qui ont la même densité, 35 degrés, et qui proviennent d'une évaporation graduée et méthodique. Cet exemple peut faire comprendre qu'une assimilation analogue ne soit pas possible non plus pour la concentration naturelle des eaux au-dessus de 35 degrés, dont la composition varie si aisément par l'état hygrométrique de l'air, et par la variation de la température.

Pour mettre de l'ordre dans l'étude des phénomènes qui se produisent au-dessus de 35 degrés, il faut remarquer que les dépôts divers que ces eaux fournissent se composent principalement des sels suivants, que des circonstances favorables permettent d'isoler.

1°. Le sulfate de magnésie, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se trouve en abondance dans les eaux à 35 degrés. Il se dépose principalement par un abaissement de la température; quelquefois il se dépose aussi par une évaporation continue, lorsqu'il est très-abondant : il affecte alors une autre forme cristalline, et contient moins d'eau de cristallisation.

2°. Le sel marin ou chlorure de sodium, à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud. Ce sel se dépose surtout pendant le jour, au moment de la concentration du liquide.

3°. Le sulfate double de potasse et de magnésie. Ce sel

est moins soluble que le sulfate de magnésie, et plus soluble que celui de potasse; il est plus soluble à chaud qu'à froid; l'eau à 100 degrés en dissout environ 0,57 de son poids, et l'eau à 15 degrés n'en dissout que 0,18 environ de son poids. Il se dépose en général par un abaissement de température. Un excès de sulfate de magnésie facilite ce dépôt. Ce sulfate double de potasse et de magnésie contient 6 proportions d'eau et a une fort belle cristallisation; il contient 0,2315 de son poids de potasse (1).

4°. Le chlorure double de potassium et de magnésium. Ce sel contient environ 12 proportions d'eau ou $\frac{38,87}{100}$. Sa composition est la suivante.

Potassium	14,50
Magnésium	9,05
Chlore	37,60
Eau par différence	38,85
	100,00

ou bien

Chlorure de potassium	26,64
Chlorure de magnésium	34,38
Eau	38,98
	100,00

Ce qui correspond à 0,17 de son poids de potasse. Sa formule est

$$3\,Ch \left\{ \begin{matrix} Mg^2 \\ K \end{matrix} \right. + 12\,HO.$$

Le chlorure double de potassium et de magnésium est déliquescent; il est très-facile à décomposer; la cristallisation, après dissolution dans l'eau chaude, le dédouble et ne fournit que du chlorure de potassium. L'humidité de l'air suffit pour produire le même effet lorsque ce sel, après avoir été pulvérisé, est placé sur un corps absorbant

(1) Sa formule est

$$2\,SO^3 \left\{ \begin{matrix} MgO \\ KO \end{matrix} \right. + 6\,HO.$$

qui puisse soustraire le chlorure simple de magnésium à mesure qu'il devient libre. Le sel pulvérulent qui reste ainsi n'est bientôt plus que du chlorure de potassium. La chaleur ignée le décompose aussi, et produit un dégagement d'acide chlorhydrique qui dure tant qu'il reste de l'eau dans la masse ou qu'on ajoute de la vapeur d'eau, jusqu'à la décomposition totale du chlorure de magnésium.

Il cristallise très-bien et paraît former des dodécaèdres ; quand la cristallisation est troublée et rapide, il prend la forme d'aiguilles rayonnantes et est très-facile à reconnaître.

5°. Enfin, le chlorure de magnésium simple, sel très-déliquescent qui devient toujours plus dominant à mesure que les eaux se concentrent.

Pour rendre méthodique l'évaporation des eaux au-dessus de 35 degrés, il est donc indispensable de décanter souvent le liquide pour séparer les produits et les eaux de qualités différentes. En opérant ainsi, les résultats deviennent simples et comparables. En voici les détails.

L'eau à 35 degrés mise le soir en couche mince, dépose pendant la nuit une quantité considérable de sulfate de magnésie à peu près pur. L'eau mère décantée le matin n'a plus que 32 à 33 degrés; mais sa composition est très-différente de l'eau à 32 degrés, obtenue directement. Lorsqu'on opère en grand, la décantation marche lentement, l'eau est réchauffée par le soleil et redissout une partie du sulfate de magnésie déposé dans la nuit; mais la majeure partie de ce dépôt reste sur le sol.

Cette première eau mère est évaporée ensuite pendant le jour. Elle se concentre et dépose un mélange de sel marin et de sulfate de magnésie, qui est entraîné par le sel marin ou précipité par concentration. Ce dépôt contient quelquefois, mais rarement, des traces de sel de potasse.

La deuxième eau mère décantée le soir donne, par le re-

froidissement de la nuit, un nouveau dépôt de sulfate de magnésie, analogue à celui qui avait été produit pendant la première nuit.

La troisième eau mère décantée le matin a une densité de 33 à 34 degrés. Elle se cencentre pendant la journée, et donne un dépôt complexe composé de sulfate de magnésie, de sulfate double de magnésie et de potasse, de chlorure de sodium, de bromure et de chlorure de magnésium.

Si l'évaporation a marché rapidement, et si l'eau a atteint 35°,50 vers 2 à 3 heures, il convient de décanter de nouveau sans attendre le soir. Vers 3 ou 4 heures du soir, au moment où la température s'abaisse, un nouveau dépôt, composé seulement de chlorure double de potassium et de magnésium, commence à se former. Il continue à se précipiter pendant la nuit, et est souvent mélangé de sulfate double de potasse et de magnésie.

Le lendemain, l'eau décantée est évaporée de nouveau. Elle passe par les densités successives de 36, 36°,50, 37 degrés, et ne donne aucun dépôt sensible avant 2 ou 3 heures de l'après-midi : sa densité et sa viscosité sont alors si grandes, que sa température au soleil s'élève jusqu'à 50 degrés ; après 3 heures de l'après-midi, l'abaissement de température provoque un abondant dépôt de chlorure double de potassium et de magnésium qui est presque pur. Ce dépôt continue à se former pendant la nuit, et est quelquefois mélangé de sulfate de magnésie si le refroidissement a été trop prompt ou trop grand. On peut même, à l'aspect du dépôt, connaître, par la manière dont les deux sels de cristallisations diverses alternent les variations, la température de la nuit.

Lorsque l'eau a atteint la densité de 38 degrés, et qu'elle est redescendue, par le refroidissement, à 36 ou 37 degrés, elle a déposé une grande partie des sels qu'elle contenait,

et ne retient plus qu'un peu de sel marin, de sulfate de magnésie et une proportion considérable de chlorure de magnésium. Les sels de potasse ne s'y trouvent plus en quantité facilement appréciable. Cette dernière eau mère finale, conservée jusqu'à l'automne et exposée à une température de 5 à 6 degrés, laisse déposer beaucoup de chlorure de magnésium bien cristallisé.

On conçoit que cette opération puisse se régulariser d'une manière industrielle en établissant une relation continue entre les surfaces évaporantes qui contiennent des eaux de même espèce. On recueillera ainsi sur le sol des produits assez comparables, analogues entre eux, et une nouvelle cristallisation de ces dépôts donnera sur le sol des sels à peu près purs; savoir : du sulfate de magnésie, du sulfate double de magnésie et de potasse, et du chlorure double de potassium et de magnésium provenant des eaux les plus denses; et on aura de la sorte extrait systématiquement des eaux de la mer tous les produits utiles qu'elles contiennent.

RÉSONNANCE MULTIPLE ET PHÉNOMÈNES OPTIQUES PRODUITS PAR LES CORPS VIBRANTS. — THÉORIE DE L'ARCHET;

PAR M. J. ANTOINE.

M. Duhamel vient de publier une théorie nouvelle et ingénieuse sur la résonnance multiple des corps sonores. J'ignore quelles raisons lui font croire que justice ne lui sera pas faite. Sous ce rapport, le savant académicien est dans l'illusion. Les physiciens lui rendront justice, malgré le dédain qu'affecte M. Duhamel, lorsqu'il les suppose aussi peu avancés qu'à l'époque du P. Mersenne, et malgré la croyance légitime qu'ils ont de posséder depuis long-

temps une théorie exacte, simple et directe de la résonnance multiple.

Je régrette que M. Duhamel ait jugé à propos d'être très-bref en transcrivant l'état de la science. C'est avec crainte que je me substitue à lui dans une matière délicate qu'il étudie depuis bien des années; néanmoins, je me hasarderai à tracer un aperçu historique, afin de mieux apprécier la position actuelle de la question.

Le phénomène de la résonnance multiple est connu depuis fort longtemps, puisque Aristote se demande par quelle raison les sons graves en renferment de plus aigus. Cependant Mersenne est le premier physicien qui l'ait soumis à l'analyse expérimentale.

Cet ingénieux observateur classa les divers sons aigus qui accompagnent le ton fondamental d'une corde, et trouva la même série pour les cordes de nature, de tension et de dimensions diverses. Les sons supplémentaires qu'il put distinguer, en se plaçant dans des conditions favorables, sont l'octave, la douzième, la quinzième, la dix-septième majeure, la dix-neuvième et la vingt-deuxième. Avec l'habitude de ces expériences, il est facile de prolonger la série au delà de ces limites. Mersenne classa également les sons qui composent la résonnance multiple des cloches, et ceux, plus curieux encore, qui sortent quelquefois simultanément des tuyaux d'orgue.

En cherchant la cause de cette multiplicité de sons, Mersenne fit une expérience qui aurait pu la lui faire découvrir; mais la sagacité de son esprit fut mise en défaut et la vérité lui échappa. Il examina les vibrations d'une longue corde, et ne voyant aucune division s'établir, il en conclut que les cordes ne se divisent pas pour produire les harmoniques simultanés, et dès lors il chercha l'explication du phénomène là où elle n'est pas.

La théorie de la résonnance multiple ne fit de progrès que lorsque l'analyse expérimentale eut dévoilé la cause de

cette multitude de sons qu'on peut tirer isolément d'un même corps sonore. On savait depuis longtemps faire sortir de la trompette une suite considérable de sons successifs; Mersenne en fit la classification exacte, et la compara à celle des divers sons que peut rendre un même tuyau d'orgue; mais il ne put en découvrir la cause. La difficulté était grande; aussi ce n'est pas sur les colonnes aériennes, mais sur les cordes vibrantes, qu'elle fut résolue pour la première fois.

C'est en 1673 que William Noble et Thomas Pigot firent cette jolie expérience dans laquelle on voit de petits morceaux de papier, placés comme à cheval sur une corde, rester immobiles dans certaines positions, tandis qu'au delà ils sont souvent projetés hors de la corde. Wallis trouva le fait si curieux et si nouveau, qu'il crut devoir lui donner place dans son Traité d'Algèbre. Il résulta clairement des expériences de Noble et de Pigot, qu'une même corde peut produire isolément les divers harmoniques du ton fondamental, et que pour cela elle se divise en parties aliquotes qui vibrent alternativement en sens contraire, en restant séparées par des points immobiles ou des nœuds.

La cause du phénomène étant ainsi nettement caractérisée dans le cas particulier des cordes vibrantes, il restait à le généraliser. Daniel Bernouilli traita par des expériences ingénieuses le cas, peut-être le plus difficile, des instruments à vent, et ensuite l'expérience atteignit peu à peu tous les cas possibles, en sorte qu'il est prouvé qu'un corps sonore peut produire une suite considérable de sons très-divers, et que pour chacun d'eux il se divise en un système correspondant de parties vibrantes et de surfaces nodales.

Il serait peut-être convenable d'examiner maintenant la liaison qui existe entre la résonnance multiple et la cause des divers sons que peuvent donner successivement les corps. Cependant, à cause de l'usage que j'en ferai, je

crois devoir dire auparavant quelques mots sur les procédés que les physiciens ont imaginés pour tirer d'un même corps sonore une suite variée de sons isolés. Je me bornerai au cas des cordes vibrantes, le seul qui ait pu présenter des difficultés notables.

Lorsque Noble et Pigot firent leur expérience capitale, on ne connaissait qu'un seul moyen régulier de faire produire à une corde successivement ses harmoniques. On ne la touchait pas, on ne l'ébranlait pas directement avec l'archet, mais on faisait sonner à distance l'harmonique que l'on voulait exciter, et aussitôt la corde se mettait à vibrer, à former ses nœuds et à reproduire l'harmonique. Cette communication du mouvement par l'air et les supports de la corde, ou, comme on le disait alors, cette communication des sons par sympathie, avait été découverte par Fracaster. Mersenne en avait fait avec soin l'analyse expérimentale, et avait trouvé que les sons les plus aptes à exciter par sympathie les vibrations d'une corde forment les divers harmoniques du ton fondamental ; il avait aussi remarqué que la quinte, la quarte, la tierce majeure et d'autres consonnances, produisent encore de faibles vibrations, lorsque la corde est parfaite, longue et tendue sur un instrument convenable. Le cas suivant n'est peut-être pas tout à fait indigne d'être rapporté. On tend deux cordes sur un sonomètre et on les met assez près de l'unisson pour qu'elles donnent des battements lorsqu'elles vibrent simultanément. Alors si l'on fait vibrer directement l'une d'elles, la corde qu'on n'a pas touchée éprouve des frémissements très-sensibles ; bien plus, elle fait entendre des battements. Cette expérience montre l'imperfection de l'un des procédés que l'on indique pour accorder les instruments.

Pour tirer successivement d'une corde la série de ses harmoniques, Sauveur imagina plus tard une deuxième méthode plus commode, et surtout plus féconde que la première. Comme dans l'ancien procédé, il ne touchait

pas la corde, il faisait sonner à côté l'harmonique qu'il voulait exciter, mais il produisait ce premier son générateur en ébranlant le prolongement même de la corde. Les harmoniques obtenus de cette manière sont en quelque sorte indéfinis; les plus aigus ne sont pas, il est vrai, aussi bien caractérisés que les plus graves. Néanmoins, avec une corde de 1 mètre, Sauveur appréciait nettement trente-deux harmoniques, et pouvait en entendre plus de cent vingt-huit. La méthode de Sauveur est, sous ce rapport, bien supérieure à l'ancien procédé.

Sauveur n'a pas cherché s'il est possible d'établir les subdivisions de la corde, en l'ébranlant directement avec l'archet. On peut cependant y parvenir, quoique l'exécution présente des difficultés. Si l'on promène l'archet sur le milieu de la corde, en évitant d'imprimer le mouvement de totalité qui donne naissance au ton fondamental, on ne rencontre tout d'abord qu'un grincement criard et fort désagréable. Ce fait, rapporté par Wallis comme connu avant lui, se reproduit encore, ainsi que Wallis l'a remarqué, lorsqu'on passe l'archet sur l'un des points de la corde qui correspondent à sa division en parties aliquotes, avec cette circonstance toutefois, que le son devient de moins en moins désagréable, à mesure que les divisions sont plus nombreuses,

Il ne faudrait pourtant pas croire que le phénomène mentionné par Wallis se vérifie constamment. En effet, en passant l'archet sur le milieu de la corde et en modifiant sa vitesse et sa pression, on finit par obtenir, après quelques essais, un son aigu d'une grande pureté. Lorsque ce son est plein, il est facile de le soutenir aussi longtemps qu'on veut, même en augmentant considérablement la pression de l'archet. Par ce moyen on peut tirer les harmoniques impairs d'une corde.

Il est facile de reconnaître dans ces expériences la formation des nœuds et leur position. Si la corde rend, par

exemple, le dix-neuvième harmonique, en l'observant en plein jour, on la voit comme formée de dix-neuf fuseaux égaux entre eux, placés à la suite les uns des autres. Les points où ces fuseaux se réunissent paraissent immobiles; si on les touche légèrement du doigt, on ne change pas le son que soutient l'archet, et on ne sent pas la corde frémir. Si au contraire on touche l'un des fuseaux à une distance convenable de ses sommets, on sent le frémissement de la corde et l'on cesse d'obtenir le son.

On peut aussi constater l'existence des dix-neuf parties vibrantes, en passant l'archet successivement sur chacune d'elles; on ne changera pas le son par cette manœuvre. Si l'archet se rapproche trop de l'un des nœuds, aussitôt l'harmonique produit disparaît, et le son fondamental le remplace généralement.

Si l'on veut reconnaître la position des nœuds, au moyen de corps légers placés comme à cheval sur la corde, il faut se servir de cercles de papier enfilés par le centre, ou mieux, d'un anneau de fil, afin que si l'archet ne réussit pas du premier coup à produire un harmonique, les corps légers ne soient pas projetés hors de la corde.

Les divisions impaires ne sont pas les seules qu'on puisse établir en ébranlant directement la corde avec l'archet. On obtient les divisions paires en promenant l'archet, avec adresse, à une distance convenable des nœuds qu'on veut former. On rendra facile le succès de l'expérience en touchant un instant seulement l'un des nœuds.

La méthode que je viens d'indiquer peut aussi servir pour faire éclater avec force, ou faire taire certains sons dans le concert des harmoniques qui accompagnent ordinairement le ton fondamental.

Après cette digression peut-être trop longue, je reviens à la question principale. Lorsque la cause des sons successifs que peut rendre un corps eut été constatée par l'expérience, il s'ensuivit tout naturellement l'explication de la résonnance multiple, explication qui avait si grandement

embarrassé le P. Mersenne. Il est facile, en effet, de concevoir que lorsque divers modes de vibrations, capables d'exister isolément dans un corps, s'y établissent ensemble, chacun d'eux fait entendre le son qui lui correspond. M. Biot a développé avec élégance cette théorie; depuis, on la voit reproduite dans les ouvrages des physiciens. J'ignore pour quelles raisons M. Duhamel n'a pas cru devoir même la mentionner.

L'exactitude de la théorie vulgairement admise sur la résonnance multiple, est confirmée et en quelque sorte soumise aux yeux, dans le phénomène des cordes et des verges multiples, que l'on aperçoit lorsqu'on fait résonner simultanément divers sons. Pour apprécier ce qu'il y a de complétement démonstratif dans ce phénomène, il suffit de porter son attention sur les faits.

Lorsqu'une verge AB, *Pl. I, fig.* 1, fixée en A, vibre autour de sa position d'équilibre AB entre les positions extrêmes AC, AD, dans une amplitude qui dépasse son épaisseur, on voit deux images de la verge parfaitement dessinées et comme immobiles dans les lieux AC, AD. La verge traverse très-rapidement chaque position intermédiaire, et arrive dans les positions extrêmes AC, AD, avec des vitesses qui s'annulent et puis renaissent par degrés insensibles. Les images produites sur la rétine par la verge, lorsqu'elle est dans les positions voisines des minima de vitesse, là où elle reste presque immobile pendant un temps comparativement assez long, doivent être plus vives que pour les autres positions; de là l'apparence observée. Aussi les deux images nettement visibles de la verge se rapprochent-elles peu à peu, à mesure que l'amplitude des vibrations diminue.

Si la verge est douée à la fin d'un mouvement vibratoire et d'un mouvement de translation, au lieu de deux images, on pourra en voir un nombre très-considérable, régulièrement espacées sur toute l'étendue que le mouvement de

translation fait parcourir à la verge. Ainsi, qu'on tienne un couteau par le milieu et qu'on frappe par l'une de ses extrémités un obstacle fixe, en laissant au couteau la liberté de rebondir et de vibrer, on apercevra dix, vingt, trente couteaux régulièrement distribués en avant de l'obstacle. Si l'on frappe un obstacle avec un archet, on verra plusieurs images de l'archet, présentant chacune un dessin parfait et très-distinct de toutes les parties de l'archet.

Ces images multiples s'expliquent aisément. Supposons qu'une verge AB, *fig.* 2, déviée suivant AC, soit abandonnée à elle-même, et qu'en même temps elle soit entraînée d'un mouvement de translation qui transporte le point A suivant la ligne AM. Prenons sur AM les longueurs AA′, A′A″, A″A‴..., parcourues par le point A dans le temps que met chaque oscillation simple à s'accomplir. Lorsque le point A sera en A′, la verge sera en A′D′ à la fin de sa première oscillation simple; de même la verge terminera sa deuxième, troisième... oscillation dans les positions A′C′, A‴D′... Ces positions sont très-voisines de celles qui correspondent à des minima de vitesse; les autres positions sont traversées très-rapidement, et c'est pour cela qu'on voit distinctement des images de la verge à peu près dans les positions AC, A′D, A″C′, A‴D′.... On les verra simultanément si le mouvement de translation est convenable.

Les cordes vibrantes nous offrent des phénomènes analogues.

Supposons que la corde ébranlée produise avec énergie le ton fondamental et ne rende que d'une manière peu sensible les harmoniques. On voit alors deux images très-nettes dans les positions extrêmes A*m*B, A*m*′B, *fig.* 3; ces images se manifestent aux lieux mêmes où la vitesse de la corde est nulle ou extrêmement petite, par rapport à celle dont elle est animée lorsqu'elle traverse les positions intermédiaires.

Si l'on passe l'archet de manière à faire sortir seulement l'octave du son fondamental, on voit deux fuseaux égaux placés à la suite l'un de l'autre et donnant chacun deux images de la corde dans les positions où la vitesse s'annule, comme en A*n*M, A*n'*M, M*p*B, M*p'*B, *fig.* 4. Ces apparences sont la conséquence immédiate du partage de la corde en deux parties distinctes qui vibrent séparément.

Si l'on tire de la corde le ton fondamental et en même temps son octave, de manière que ces deux sons soient très-énergiques par rapport aux autres harmoniques, que nous supposerons très-affaiblis, on voit alors quatre images de corde disposées comme la figure l'indique. D'après l'explication vulgairement admise de la résonnance multiple, pendant que la corde entière vibre, ses deux moitiés vibrent elles-mêmes, en prenant des courbures contraires. Il suit de là que lorsque la corde quitte la position AB, *fig.* 5, pour se diriger vers la courbe A*a*C*b*B, la première moitié de la corde AC présentera à AB, par exemple, sa concavité, et la deuxième moitié CB sa convexité. Pendant ce transport, les vitesses des divers points de la corde tendront à s'annuler successivement : la courbe A*a*C*b*B est le lieu qu'atteignent les divers points de la corde lorsque leur vitesse devient nulle.

Après s'être courbée comme nous l'avons indiqué, la corde prendra des courbures contraires, puis reviendra au sens des courbures primitives, et ainsi de suite. Pendant ces variations de forme, les points de la corde passeront du lieu A*a*C*b*B au lieu A*e*C*f*B où leur vitesse s'annulera successivement, puis au lieu A*g*H*k*B où les vitesses sont encore nulles, puis au lieu A*m*H*n*B où ces vitesses s'annulent pour la quatrième fois, et enfin retourneront au lieu A*a*C*b*B où les vitesses s'étaient primitivement annulées et où elles s'annuleront de nouveau successivement pour chaque point, si l'on néglige le décroissement d'amplitude dans les vibrations.

Il suit de ces considérations, que pendant la vibration complète de la corde, il se forme quatre lieux distincts dans lesquels les points de la corde arrivent successivement sans vitesse, après avoir traversé les positions intermédiaires avec une rapidité plus ou moins grande. De là résulte l'apparence de quatre cordes distinctes courbées comme l'indiquent les lignes de la figure, et par suite l'explication du phénomène optique que l'on observe. Il suit de ces mêmes considérations, que pendant une oscillation entière, la corde frappe l'air à quatre reprises différentes, en passant de A*a*C*b*B à A*e*C*f*B, de cette dernière position à A*g*H*k*B, puis à la position A*m*H*n*B, et enfin à la position primitive A*a*C*b*B. Ces quatre chocs ne sont pas identiques: dans le premier et le troisième, les deux moitiés de la corde frappent l'air en sens contraire, tandis que, dans le deuxième et le quatrième, la corde frappe l'air dans le même sens par tous les points, à peu près comme si elle se mouvait sans se diviser. Il résulte de là que dans la série de chocs que reçoit le tympan de l'oreille, à chaque deuxième choc, l'impression faite sur nous doit avoir quelque chose de distinctif, et le retour périodique de ce phénomène amène la sensation simultanée de deux sons à l'octave l'un de l'autre. C'est là précisément le fait que l'observation indique et qu'il s'agissait d'expliquer.

On peut confirmer toutes les considérations précédentes, en complétant ainsi l'expérience que nous venons de décrire.

Si, en manœuvrant convenablement l'archet, on affaiblit l'octave du ton fondamental, les fuseaux A*a*C*e*, C*b*B*f*, A*g*H*m*, H*k*B*n* diminueront de largeur et finiront par être insensibles, lorsque l'octave sera devenue très-faible.

Si, au contraire, on affaiblit le son fondamental, les fuseaux persisteront, mais les parties C et H se rapprocheront, tendront à se confondre et se confondront en effet, lorsqu'on fera taire le son fondamental.

On pourra facilement déterminer la forme des courbes sur lesquelles les divers points de la corde arrivent successivement sans vitesse, et la durée que met chaque point à passer d'une courbe à l'autre, à l'aide de la formule

$$g = \alpha \sin \frac{\pi x}{l} \sin \frac{\pi at}{l} + \beta \sin \frac{2\pi x}{l} \sin \frac{2\pi at}{l},$$

qui représente l'un des mouvements possibles de la corde et peut représenter spécialement celle dont nous venons de faire l'analyse.

Au reste, pour bien constater les effets de la combinaison de deux mouvements vibratoires sur un corps, on n'a qu'à produire des mouvements assez lents pour qu'on puisse en suivre aisément les diverses phases. On obtiendra facilement ce résultat à l'aide d'une longue tige vibrante, en frappant convenablement cette tige pendant ses vibrations de totalité, de manière à produire un double mouvement vibratoire. Cette expérience n'est pas sans intérêt.

Je ne pousserai pas plus loin l'analyse de ces divers phénomènes, je ne parlerai pas non plus des apparences curieuses que présente une corde vibrante lorsqu'on l'abandonne à elle-même. Ce que je viens de développer suffit pour rendre sensible aux yeux l'explication des sons harmoniques simultanés, telle qu'on l'a déduite des expériences fondamentales de Pigot, Noble et Sauveur.

Examinons maintenant l'explication de la résonnance multiple proposée par M. Duhamel. Dans cet examen, nous considérerons plus spécialement les cordes vibrantes, comme offrant l'exemple le plus élégant et le plus intéressant des résonnances multiples. Pour abréger et profiter des détails dans lesquels nous sommes déjà entré, nous supposerons que la corde rend simultanément le ton fondamental et son octave.

Dans un premier Mémoire, M. Duhamel établit cette proposition : Lorsqu'un corps est ébranlé par plusieurs

causes qui produiraient séparément les sons simples qu'il peut rendre, sa surface se partage généralement en un certain nombre fini de parties dans chacune desquelles les vibrations ont des durées inégales. Ces différentes durées se rapportent aux sons correspondants aux différentes causes, et l'on se trouve dans le même cas que si l'on avait plusieurs surfaces séparées, ayant chacune un mouvement de vibration particulier.

Dans la corde vibrante qui rend le ton fondamental et son octave, le milieu est le seul point dont les vibrations diffèrent en durée de celles des autres points; je ne trouve pas ici deux portions finies de corde dans chacune desquelles les vibrations ont des durées inégales. Peut-être dira-t-on que l'une des deux portions finies se réduit à un point ou au contour du milieu de la corde, mais alors la proposition ne serait pas chose nouvelle pour les cordes. Au reste, cette interprétation ne me paraît pas admissible, car, d'après la proposition, on doit se trouver dans le même cas que si l'on avait plusieurs surfaces séparées, ayant chacune un mouvement de vibration particulier; dès lors le ton fondamental serait uniquement dû aux vibrations du milieu de la corde, c'est-à-dire d'un seul point, elles seraient donc insensibles par rapport aux vibrations qui donnent l'octave. On sait que le ton fondamental peut être très-intense, et nous avons vu dans la théorie ordinaire de résonnance que la corde produit ce ton en frappant l'air par tous ses points.

M. Duhamel, en reproduisant dans le même Mémoire la proposition précédente, en change très-notablement le sens, lorsqu'il dit que chaque son de la résonnance existe dans une ou plusieurs parties de la surface et semble y être seul sensible. L'isolement de chaque son n'est donc pas absolu, mais approximatif; avec cette interprétation, la proposition de M. Duhamel permet à la corde de produire le ton fondamental en frappant par tous ses points l'air en-

vironnant : seulement, l'énergie des chocs variera dans toute l'étendue de la corde, et pourra être très-grande dans une partie finie de la corde, par rapport à d'autres parties. Dans ce sens, la proposition serait peu nouvelle.

Dans la seconde partie de son Mémoire, M. Duhamel devient plus explicite; il abandonne tout à fait le sens absolu de la première forme de sa proposition, c'est-à-dire ce qui serait une vraie nouveauté, et admet, ce qui est loin d'être chose nouvelle, que, pendant la résonnance multiple d'un corps, il y a des portions de la surface qui semblent ne rendre qu'un seul son, quoique cependant on puisse s'assurer qu'elles en font entendre plusieurs autres. Dans le cas de la corde vibrante, cela veut dire, si je ne me trompe, que le milieu de la corde ne contribue pas directement à la production de l'octave, et que les parties voisines de ce milieu n'y contribuent que d'une manière peu sensible, ce qui est évident.

Dans la seconde partie de son Mémoire, M. Duhamel adopte pleinement les idées reçues sur la résonnance multiple des corps, mais il les présente sous une forme qui lui est propre et que nous allons examiner.

Il admet, comme tout le monde, que lorsqu'une corde produit le ton fondamental et son octave, son mouvement vibratoire se compose des deux mouvements qui correspondent à la production isolée de ces deux sons; il ne cherche pas à prouver expérimentalement qu'il en est ainsi, mais il fait voir que si le mouvement de la corde est composé comme nous venons de le dire, il doit en résulter la sensation simultanée du son fondamental et de son octave.

Dans la théorie vulgaire de la résonnance, cette conséquence est en quelque sorte immédiate. Lorsque la corde entière fait une vibration, ses deux moitiés qui vibrent en même temps en font deux, de là il suit qu'elle frappe l'air quatre fois pendant une vibration complète; mais les chocs ne sont pas identiques, ils ne se ressemblent que de deux

en deux; l'oreille est sensible à ce retour périodique des chocs semblables, et là se trouve l'origine de la sensation composée que l'on perçoit.

M. Duhamel ne considère pas directement les chocs tels qu'ils ont lieu en réalité, mais il leur substitue un système équivalent; au lieu de la corde animée du mouvement composé, il substitue deux cordes identiques et très-voisines, exécutant chacune des vibrations simples qui sont à l'octave l'une de l'autre. Il est certain que le mouvement imprimé à l'air soit par la corde unique, soit par l'ensemble des deux cordes équivalentes, est très-sensiblement le même, et notre organe doit être affecté de la même manière dans les deux cas; or, on sait que deux cordes voisines, dont l'une vibre à l'octave de l'autre, font entendre simultanément les deux sons, on doit donc encore les entendre en vertu des vibrations équivalentes de la corde unique.

Si j'ai bien saisi le point de vue où s'est placé M. Duhamel, il résulte des développements précédents que M. Duhamel, comme tous les physiciens d'aujourd'hui, trouve l'origine de la résonnance multiple dans la manière dont le mouvement vibratoire des corps est composé. Pour établir cette dépendanee, les physiciens considèrent directement les divers chocs réellement imprimés à l'air, tandis que M. Duhamel substitue au corps vibrant d'un mouvement composé, un système équivalent de mouvements simples dont l'impression sur nos organes est bien connue.

La théorie vulgaire de la résonnance multiple est plus directe que celle de M. Duhamel, puisqu'on y considère les phénomènes tels qu'ils se produisent réellement; elle est aussi plus élémentaire, et par suite plus simple, puisqu'on n'a pas besoin d'avoir recours à des propositions dont une au moins n'est pas à la portée de tout le monde. Pour ces deux motifs, la théorie ordinaire nous paraît préférable en général; néanmoins, dans certains cas compli-

qués, nous pensons que le mode de démonstration proposé par M. Duhamel peut avoir l'avantage.

Que l'on adopte l'une ou l'autre des deux théories, une difficulté relative à la résonnance multiple des corps reste entièrement à résoudre. Cette difficulté tient à ce qu'on n'a pas encore pu soumettre à l'analyse la vraie théorie de l'archet.

L'archet produit quatre effets principaux. Il soutient l'égalité des sons, pour ainsi dire aussi longtemps qu'on veut, il soutient même ces sons faibles qui paraissent en quelque sorte mourir sous les doigts de l'artiste, tandis que les sons rendus par les cordes, lorsqu'on les pince, sont d'abord intenses, puis s'affaiblissent promptement et se dissipent bien vite. L'archet permet de donner aux sons divers degrés de force, il sert à leur imprimer des qualités particulières, en réveillant à propos les harmoniques, il peut enfin tirer isolément les divers harmoniques d'une corde. Par ces effets, l'archet est le maître suprême des sons.

L'archet agit ainsi par une série de chocs légers qu'il imprime à la corde. Ces chocs, en se renouvelant continuellement, entretiennent le mouvement qui tend à s'affaiblir; en devenant plus légers ou plus énergiques, ils changent l'amplitude des vibrations, et par suite la force des sons; en s'appliquant sur les diverses parties de la corde, dans des conditions convenables, ils peuvent déterminer divers modes de vibrations qui donnent naissance aux harmoniques isolés ou simultanés.

Les chocs dus à l'archet se renouvellent avec une si grande rapidité, qu'on ne peut pas s'assurer de leur existence, en regardant la corde. Cependant, si la pression de l'archet est considérable et que la vitesse soit très-modérée, les sons produits présentent alors les mêmes caractères que s'ils étaient dus à une série de chocs. D'ailleurs on peut voir alors se produire une suite de ressauts qui rendent

manifestes aux yeux les divers chocs de l'archet. L'expérience prend un nouveau caractère d'évidence lorsque la tension de la corde est très-faible ou que les vibrations sont lentes.

Lorsqu'on fait l'expérience qui vient d'être indiquée, et que les ressauts de la corde sont très-sensibles, indépendamment du ton fondamental de la corde, on entend deux sons supplémentaires qui sont les tons fondamentaux des deux portions de corde séparées par l'archet.

Si l'on diminue peu à peu la pression de l'archet, et qu'on augmente sa vitesse, les ressauts deviennent plus rapides, plus difficiles à observer, en même temps les deux sons supplémentaires s'affaiblissent; tant que les sons supplémentaires persistent, ils sont comme les témoins des chocs produits par l'archet. Enfin, les ressauts cessent d'être sensibles, et cependant les deux sons supplémentaires se font entendre encore, faiblement il est vrai, mais néanmoins assez saisissables pour être reconnus, lorsqu'on prête un peu d'attention.

Ainsi le frottement de l'archet produit une suite de chocs, origine de tous les effets de cet instrument.

Il ne faudrait pas croire que ces chocs doivent se renouveler d'une manière régulière pour soutenir le son, car on peut soutenir le son d'une corde en la frappant légèrement avec le doigt et en renouvelant rapidement les chocs presque d'une manière arbitraire. La seule différence que l'on remarque dans les sons soutenus par l'archet ou par une suite rapide de chocs opérés en pinçant la corde avec le doigt, ne tient qu'à la délicatesse et à la légèreté des chocs de l'archet.

L'existence des sons supplémentaires, témoins incontestables des chocs de l'archet, est très-claire et très-probante, lorsque la vitesse de l'archet ne dépasse pas certaines limites. Dans le cas où l'archet se meut comme à l'ordinaire, les sons supplémentaires deviennent si faibles,

qu'on pourrait attribuer la perception de ces sons à une illusion de l'esprit prévenu, bien que l'analogie prête alors ses forces aux conclusions. Néanmoins, si quelque doute pouvait encore rester, il serait facile de le lever par les observations suivantes.

Lorsque l'archet fait résonner une corde, ses crins exécutent des vibrations transversales. Pour le prouver, il suffit de passer autour des crins un simple anneau de fil; pendant que l'archet se promène sur la corde sonore, l'anneau de fil, par ses mouvements, rend évidentes les vibrations des crins.

Les vibrations accusées par l'anneau de fil sont très-remarquables lorsque l'archet est réduit à un seul crin, et surtout lorsque les crins sont remplacés par une corde sonore, frottée de colophane.

Ordinairement la tension qu'on donne aux crins de l'archet est telle, que le son rendu par chaque crin, vibrant isolément, est très-grave par rapport au son que l'archet doit tirer d'une corde; quelque tension qu'on donne aux crins de l'archet ou aux corps qui les remplacent, les vibrations transversales s'établissent toujours et sont constamment rendues évidentes par l'expérience, en sorte que les chocs de la corde vibrante contre les crins, et par suite les chocs des crins contre la corde sont tout à fait incontestables.

Il serait difficile de dire à priori quelle influence ont les vibrations de l'archet sur la netteté des vibrations de la corde, et par suite sur la pureté des sons produits. Cette influence n'est probablement pas négligeable. On sait qu'on ne peut pas employer indifféremment pour un instrument un archet de contre-basse, d'alto, de violon; on sait aussi que les artistes apportent un grand soin dans le choix qu'ils font parmi les archets de la même espèce, et qu'ils adoptent certaines tensions pour les crins. Il serait intéressant de soumettre à l'analyse expérimentale les propriétés des archets, et peut-être trouverait-on quelque résultat utile

pour la musique pratique. Lorsque la tension de l'archet est telle, que le son de chaque crin a pour octave d'un ordre plus ou moins élevé le son de la corde vibrante, ou l'une de ses consonnances, le son produit serait-il plus beau que dans les autres conditions?

La solution analytique du problème des cordes vibrantes est remarquablement belle, et cependant elle est incomplète. Pour expliquer les effets produits, il ne suffit pas, dans la pratique, de recourir, comme on le fait dans l'analyse, à des états primitifs très-variés. Ordinairement l'état initial est l'état d'équilibre sous l'influence de la tension de la corde, et cependant quelle variété d'effets produit l'archet.

L'analyse ordinaire ne suffit même pas dans le cas très-simple où la corde est pincée. La figure initiale et les vitesses primitives ne sont pas arbitrairement données, elles dépendent du choc et ne peuvent être connues que lorsqu'on connaît exactement le choc.

La difficulté que présente la théorie analytique de l'archet, et même des chocs isolés produits en pinçant une corde, est au reste cette difficulté générale et jusqu'ici insurmontable, de soumettre à une analyse exacte le phénomène du choc. On sait qu'on n'a pu aborder qu'un cas très-particulier de ce phénomène, celui-là seul que Poisson a développé.

M. Duhamel ne considère pas l'action de l'archet sous le point de vue qui vient d'être indiqué. Il regarde le frottement de l'archet comme équivalent, non à une série de chocs, mais à un système de forces constantes. Un centre d'attraction placé à côté de la corde, à une distance assez grande pour que les déplacements soient comparativement insensibles, pourrait donc, d'après cette manière de voir, remplacer l'archet. Cela paraît au premier abord peu probable. Quoi qu'il en soit, si la théorie nouvelle est exacte, elle doit expliquer tous les effets de l'archet, et en outre

ses conséquences doivent être d'accord avec les résultats de l'expérience.

M. Duhamel cite une expérience de vérification d'après laquelle il a trouvé qu'un archet circulaire, ou plutôt une roue frottante, en agissant sur une corde tendue, la dévie de sa position d'équilibre, et l'amène, après un temps très-court, à une nouvelle position d'équilibre dans laquelle le frottement la maintient, sans que la corde continue à produire un son. Ce fait, résultat de la théorie et des expériences de M. Duhamel, peut être regardé comme négatif par rapport à ce fait très-positif, que les joueurs de vielle maintiennent le son d'une corde pendant des heures entières, si on le désire. Si M. Duhamel a obtenu un résultat négatif, cela tient probablement à ce qu'il n'a pas mis la roue dans les conditions où elle agit à la manière de l'archet.

Au reste, il n'est pas facile de voir comment la théorie de M. Duhamel rend compte des quatre effets principaux de l'archet, et comment elle a égard aux vibrations qu'exécutent constamment les crins de l'archet lorsqu'on les passe sur une corde sonore.

SUR LES POIDS ATOMIQUES DU CÉRIUM, DU LANTHANE ET DU DIDYME;

PAR M. C. MARIGNAC.

(Extrait de la *Bibliothèque universelle de Genève*, août 1848.)

PREMIÈRE PARTIE.

Mon but, en commençant ce travail, était simplement de faire la préparation des trois oxydes contenus dans la cérite. Mais la difficulté de séparer ces trois oxydes est

telle, que cette préparation, dont je n'avais compté faire qu'une opération accessoire, a fini par employer un temps fort long; en sorte qu'après y avoir travaillé plus d'une année, j'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à faire servir des produits si péniblement obtenus à la détermination des équivalents de ces métaux.

L'extraction du mélange de ces oxydes contenu dans la cérite n'offre aucune difficulté; je me bornerai à indiquer le procédé suivant comme très-expéditif et économique, lorsqu'on veut faire cette opération un peu en grand. Le minéral est pulvérisé, puis mélangé dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique, de manière à en faire une pâte épaisse. Si l'on chauffe ce mélange, une vive réaction se manifeste bientôt, la masse s'échauffe beaucoup et blanchit, une partie de l'acide sulfurique se réduit en vapeur, et au bout de quelques minutes il ne reste plus qu'une poudre blanche et sèche. On l'introduit dans un creuset de terre que l'on chauffe longtemps à une température inférieure au rouge, mais suffisante pour chasser la plus grande partie de l'acide en excès. Ensuite on laisse refroidir, puis on délaye cette poudre dans de l'eau froide, en ayant soin de ne l'y ajouter que par petites portions et en agitant l'eau, de manière que celle-ci ne s'échauffe point, et que la poudre ne s'agglomère pas. Les sulfates se dissolvent et laissent un résidu composé essentiellement de silice colorée en rouge par l'oxyde de fer. On filtre la dissolution, puis on la porte à l'ébullition, ce qui en précipite la plus grande partie des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme à un état de pureté déjà assez grand. Lorsqu'on s'est procuré de la cérite en quantité un peu considérable, il ne vaut pas la peine de rechercher ce qui peut rester, soit dans le résidu inattaqué, soit dans les eaux mères décantées des sulfates précipités par l'ébullition.

On procède ensuite à la purification des sulfates et à l'extraction des oxydes mélangés par quelqu'une des mé-

thodes que l'on trouve indiquées dans tous les Traités de Chimie, et qu'il serait inutile de répéter ici.

Quant à la séparation des trois oxydes contenus dans le mélange, je ne puis ajouter grand'chose à ce que nous ont appris à ce sujet les beaux travaux de M. Mosander. Tous les essais que j'ai entrepris pour découvrir des méthodes de séparation plus rapides ou plus exactes, sont restés jusqu'ici infructueux. Du reste, si le procédé de M. Mosander ne conduit point à une séparation analytique de ces trois oxydes, il permet du moins d'obtenir à la longue au moins deux de ces oxydes, ceux de cérium et de lanthane, à un état de pureté parfaite. Je donnerai quelques détails sur la marche que j'ai suivie, me bornant pour le moment à ce qui est relatif à l'extraction de l'oxyde de cérium.

La séparation de l'oxyde de cérium est de beaucoup la plus facile. On sait que le procédé de M. Mosander consiste à dissoudre les oxydes mélangés dans l'acide nitrique, à évaporer à siccité et calciner le résidu, et à le traiter par l'acide nitrique étendu d'environ cent fois son poids d'eau, qui dissout les oxydes de lanthane et de didyme. Cette méthode réussit très-bien, et peut même, je crois, servir à une séparation analytique assez exacte de l'oxyde de cérium. Seulement, une précaution indispensable pour le succès de l'opération, c'est d'éviter la présence de l'acide sulfurique qui accompagne souvent les oxydes lorsqu'ils ont été obtenus en précipitant les sulfates par l'ammoniaque ou la potasse; on peut, dans ce but, ajouter peu à peu du nitrate de baryte dans la dissolution des nitrates, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité. Du reste, quand on se propose seulement d'obtenir de l'oxyde de cérium pur, et non d'extraire la totalité de celui qui renferme le mélange, il est bon, après avoir traité les oxydes par de l'acide nitrique très-étendu, de faire digérer le résidu avec de l'acide plus concentré pour enlever les dernières traces de lanthane et de didyme qui se dissolvent

avec une petite quantité d'oxyde de cérium. Dans tous les cas, on ne doit pas s'en tenir à ce premier traitement; il faut redissoudre l'oxyde de cérium ainsi obtenu, le précipiter par le carbonate ou l'oxalate d'ammoniaque, laver et calciner le précipité que l'on traite de nouveau par l'acide nitrique.

Lorsque l'oxyde de cérium est pur, il devient si difficilement soluble dans les acides par la calcination, qu'il est presque impossible de le redissoudre, soit par l'acide nitrique, soit par l'acide chlorhydrique, même à l'aide d'une ébullition prolongée. Il faut alors le traiter par l'acide sulfurique concentré qui le transforme très-facilement en sulfate cérique.

La nécessité de traiter ainsi l'oxyde de cérium par l'acide sulfurique pour le redissoudre, m'a conduit à le soumettre à une nouvelle méthode de purification que j'indiquerai ici, sans vouloir prétendre cependant qu'elle soit nécessaire après les traitements que j'ai rapportés ci-dessus.

L'oxyde calciné, traité par l'acide sulfurique, se transforme en une masse jaune de sulfate céroso-cérique. Ce sulfate se dissout bien dans l'eau à la faveur d'un assez grand excès d'acide sulfurique ou d'acide nitrique; la liqueur est d'un jaune rougeâtre foncé. On la laisse s'éclaircir complétement par le repos, puis on décante le liquide clair, et, en l'étendant d'une grande quantité d'eau, on en précipite la plus grande partie du sulfate céroso-cérique à l'état d'une poudre jaune presque entièrement insoluble dans l'eau. On peut soumettre ce sous-sel à des lavages prolongés, et enlever ainsi les sels étrangers qui pourraient y être mélangés. Il est facile ensuite de la transformer en sulfate céreux en le faisant bouillir avec de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il soit décoloré et qu'il ne dégage plus de chlore, puis on l'évapore à siccité.

Le sulfate céreux pur est un sel parfaitement incolore;

il cristallise facilement par l'évaporation lente de sa dissolution. Ses cristaux ont la forme d'octaèdres rhomboïdaux droits, dont les angles sur les arêtes culminantes sont de 114°,12 et de 111°,10; ils sont souvent modifiés par les faces d'un second octaèdre plus aigu, dont les angles sont de 99°,48 et de 95°,48. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

C'est par l'analyse de ce sel que j'ai cherché à déterminer l'équivalent du cérium; mais pour l'avoir bien pur et exempt de tout excès d'acide je l'ai traité de la manière suivante. Le sulfate desséché a été dissous dans l'eau froide; la liqueur filtrée a été portée à l'ébullition, la majeure partie du sel s'est précipitée, le liquide surnageant a été décanté. Le précipité a été desséché, une portion mise à part pour l'analyse, et le reste redissous dans l'eau froide et précipité de nouveau par l'ébullition, et ainsi de suite. On a ainsi obtenu cinq produits de cristallisations successives, qui devaient être de plus en plus purs si la masse sur laquelle on avait commencé ce traitement ne l'eût pas déjà été complétement. Ils ont tous été employés aux expériences analytiques qu'il me reste à exposer.

L'analyse des sulfates reposant toujours sur l'emploi des sels de baryte, j'ai dû faire quelques expériences préliminaires pour me fixer sur l'emploi de ces sels et sur l'équivalent du barium.

Le poids atomique du barium nous est connu par les expériences de M. Berzelius et par celles de M. Pelouze. Le premier l'a déterminé en cherchant la proportion de chlorure d'argent précipitée par un poids donné de chlorure de barium; il a obtenu ainsi le nombre 854,85 (en adoptant, pour le chlore et l'argent, les nombres 443,20 et 1349,01). M. Pelouze, employant la méthode des liqueurs titrées, a cherché la proportion d'argent nécessaire pour précipiter exactement le chlore d'un poids donné de chlorure de barium; il a obtenu par cette méthode le nombre 858,01. La différence de ces deux résultats n'est

pas très-considérable, et en adoptant la moyenne des nombres obtenus par deux expérimentateurs aussi habiles, on ne peut craindre d'être fort éloigné de la vérité.

Aussi n'aurais-je pas entrepris de recherches sur ce sujet, si je n'y avais été conduit par la nécessité de m'assurer du degré de pureté du chlorure de barium que je voulais employer pour l'analyse de mes sulfates et du degré d'exactitude que l'on peut atteindre par l'emploi de ce sel dans les analyses. J'ai suivi d'ailleurs le même procédé que M. Pelouze.

Le chlorure de barium employé pour ces essais avait été purifié de la manière suivante :

A. Chlorure de barium pur du commerce, redissous dans l'eau bouillante et cristallisé par le refroidissement.

B. Le précédent a été fortement calciné, puis redissous dans l'eau bouillante, soumis à un courant d'acide carbonique, puis filtré et cristallisé.

C. Le précédent, après des lavages prolongés avec de l'alcool, suivis d'une nouvelle dissolution et cristallisation.

D. Le précédent, après de nouveaux lavages à l'alcool.

Voici les résultats obtenus :

	ARGENT	CHLORURE de barium	CHLORURE pour 100 parties d'argent.	MOYENNE.
A	3,4445	3,3190	96,356	96,354
	3,7480	3,6110	96,345	
	6,3446	6,1140	96 362	
B.	4,3360	4,1780	96,356	96,354
	4,8390	4,6625	96,352	
C.	6,9200	6,6680	96,358	96,360
	5,6230	5,4185	96,363	
D.	5,8435	5,6300	96,346	96,367
	8,5750	8,2650	96,384	
	4,8225	4,6470	96,361	
	6,8460	6,5980	96,377	

L'examen de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1°. Les variations que l'on observe entre les divers résultats sont bien plus grandes que celles que l'on obtient lorsqu'on fait des expériences du même genre avec le chlorure de potassium (1). Cela vient sans doute de ce qu'on peut employer ce dernier à l'état de fragments fondus, ce qui en rend la pesée parfaitement exacte, tandis qu'il est impossible d'obtenir la même exactitude dans la pesée d'un sel pulvérulent qu'il faut dessécher dans un creuset.

2°. Toutefois, ces variations sont encore comprises entre des limites assez resserrées pour que l'on puisse avoir confiance dans l'emploi de cette méthode. Elles ne dépassent pas les limites de l'erreur à laquelle on doit s'attendre toutes les fois que l'on a à peser des corps pulvérulents qu'il faut enfermer dans un creuset, et la moyenne des résultats de plusieurs expériences doit être très-rapprochée du nombre que l'on aurait dû obtenir. Ce fait était très-important à établir pour la suite de mes recherches; ayant en effet l'intention d'employer le chlorure de barium en le pesant, il était indispensable de savoir si l'on pouvait le dessécher complétement par une faible calcination sans le décomposer. Il est facile de reconnaître, en effet, qu'on ne peut le calciner au rouge vif sans lui faire perdre du chlore et lui donner une réaction alcaline ; il est vrai que si la calcination se fait à une température inférieure au rouge, le chlorure ne devient pas alcalin, mais la concordance des résultats obtenus dans les expériences précédentes établit encore mieux qu'il est facile de dessécher complétement ce sel sans qu'il se décompose.

3°. Si l'on réunit, pour en prendre la moyenne, les résultats des deux dernières séries d'expériences, faites avec le chlorure qui avait subi toutes les purifications nécessaires,

(1) Voyez *Bibliothèque universelle*, 3e série, tome XLVI, page 352.

on trouve que 100 parties d'argent exigent, pour leur précipitation complète, 96,365 de chlorure de barium, d'où l'on déduit pour l'équivalent de ce sel le nombre 1299,97, et pour celui du barium 856,77.

Ce nombre étant presque exactement la moyenne des résultats obtenus par MM. Berzelius et Pelouze, je l'adopterai pour la suite de ce Mémoire.

J'arrive maintenant aux expériences destinées à établir l'équivalent du cérium par son sulfate. Il est facile d'abord de s'assurer qu'on peut le dessécher complétement à une température fort inférieure au rouge, de manière que son poids demeure parfaitement constant; ce n'est qu'au rouge qu'il commence à éprouver une nouvelle perte, mais alors il se décompose et ne peut plus se redissoudre dans l'eau sans résidu.

J'essayai d'abord de l'analyser par la méthode habituelle, c'est-à-dire en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de barium, et dosant le sulfate de baryte. J'obtins ainsi les résultats suivants :

Sulfate de cérium.	Sulfate de baryte.	Moyenne.
4,532	5,560 = 122,68 p. 100	
4,172	5,090 = 122,00 p. 100	122,40
13,514	16,556 = 122,51 p. 100	

On déduit de là pour l'équivalent du cérium le nombre 590,2.

Mais cette méthode m'a paru soumise à deux causes d'erreur, qui agissent, il est vrai, en sens contraire, et peuvent peut-être se balancer jusqu'à un certain point, mais dont il est difficile d'apprécier l'influence. D'une part, en effet, le sulfate de baryte retient toujours quelques traces d'oxyde cérique; malgré les lavages les plus prolongés, il m'a toujours offert, après la calcination, une teinte qui indiquait la présence de cet oxyde. D'un autre côté, le sulfate de baryte qui est sensiblement insoluble dans l'eau

pure ou dans de l'eau acidulée, présente une solubilité assez notable en présence des sels de cérium, comme on en verra la preuve dans les expériences que je décrirai bientôt.

Je me décidai alors à faire encore usage dans ce cas de la méthode des précipitations réciproques calquée sur le procédé des essais d'argent de M. Gay-Lussac. Il suffit, en effet, de peser exactement des poids à peu près équivalents de sulfate de cérium et de chlorure de barium, de les mêler dans un flacon contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et de déterminer ensuite par l'addition de dissolutions titrées de ces mêmes sels la petite quantité qu'il faut ajouter de l'un ou de l'autre pour rendre la précipitation complète.

Toutefois, cette méthode est loin de réussir dans ce cas, aussi bien que pour les essais d'argent. Le sulfate de baryte, malgré sa pesanteur, ne se dépose qu'avec une grande lenteur, en sorte qu'après chaque essai il faut laisser reposer le flacon pendant vingt-quatre heures pour que le liquide redevienne parfaitement clair. D'ailleurs, les essais ne peuvent se faire dans le même flacon, puisque la moindre agitation remettrait en suspension le précipité; il faut, au moyen d'une pipette, décanter une portion du liquide dans un verre bien transparent, où l'on ajoute la liqueur titrée, et attendre une ou deux heures pour s'assurer s'il se forme ou non un trouble, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps, lorsque le terme de la saturation approche; ensuite on reverse tout ce liquide dans le flacon. Cet inconvénient ne porte que sur la longueur de chaque expérience; mais il en est un autre plus grave qui en diminue beaucoup l'exactitude, et qui me paraît dû à la solubilité du sulfate de baryte en présence des sels de cérium.

Cette solubilité est telle, que tandis que dans de l'eau simplement acidulée par l'acide chlorhydrique et contenant quelques gouttes d'acide sulfurique que l'on cherche à précipiter, 4 à 6 milligrammes de chlorure de barium mis en

plus ou en moins, produisent un trouble sensible dans les liqueurs contenant le sel de cérium, à partir du moment où l'addition du chlorure de barium ne produisait plus de trouble, il me fallait ajouter de 40 à 60 milligrammes de ce sel pour que l'addition du sulfate de cérium déterminât dans la liqueur un trouble appréciable.

Il résulte de là que ce procédé ne peut donner un résultat rigoureusement exact pour l'équivalent du sulfate de cérium. Cependant, il m'a paru de beaucoup préférable au précédent, parce qu'au moins il donne deux limites, l'une supérieure, l'autre inférieure, entre lesquelles le nombre véritable doit être compris. On connaît donc au moins la limite de l'erreur que l'on peut commettre dans cette détermination, tandis que lorsqu'on dose le sulfate de baryte l'erreur due à sa solubilité existe au même degré; seulement, elle ne peut être appréciée, puisque cette solubilité varie pendant les lavages.

Ces considérations expliquent la marche que j'ai définitivement adoptée. Les deux sels étaient successivement desséchés, pesés et introduits dans un flacon contenant environ 200 grammes d'eau distillée acidulée par l'acide chlorhydrique. J'avais soin de prendre toujours un peu moins de chlorure de barium qu'il n'en fallait pour la précipitation. La liqueur étant éclaircie, j'en décantais une portion dans un verre, et j'y ajoutais, au moyen d'une dissolution titrée, 20 milligrammes de chlorure de barium qui y produisaient un trouble. Je reversais ce liquide dans le flacon, et le laissais de nouveau s'éclaircir. Je continuais ainsi jusqu'à ce que l'addition de 20 milligrammes de chlorure ne produisît aucun trouble, la somme du chlorure employée jusqu'à ce moment me donnait une limite inférieure. A ce moment je reversais encore le liquide d'essai dans le flacon, et j'ajoutais de plus 40 milligrammes de chlorure de barium, de manière à en avoir en tout un poids supérieur de 60 milligrammes à celui de la limite inférieure.

Le liquide étant éclairci, je l'essayais par l'addition d'une dissolution de 18$^{millig.}$,3 de sulfate de cérium (correspondant à 20 milligrammes de chlorure de barium). Dans tous les essais, j'obtenais ainsi un trouble sensible, prouvant bien qu'alors il y avait excès de chlorure. Le liquide d'essai était reversé dans le flacon, et après qu'il s'était de nouveau éclairci, j'essayais s'il se troublait encore par l'addition de 18$^{millig.}$,5 de sulfate. Cela a eu lieu, mais quelquefois seulement, ce qui permettait de diminuer de 20 milligrammes la limite supérieure du poids du chlorure de barium.

Je donne maintenant le tableau des résultats obtenus par cette méthode. Pour chaque expérience j'indique :

1°. Le poids du sulfate de cérium.

2°. Le poids minimum du chlorure de barium, c'est-à-dire le poids le plus fort en présence duquel on ait pu encore constater un trouble produit par l'addition de ce sel.

3°. Le poids maximum du chlorure, c'est-à-dire le poids le plus faible en présence duquel on ait pu constater un trouble produit par l'addition du sulfate de cérium.

Le premier correspond évidemment à un excès de sulfate, et le second à un excès de chlorure.

4° et 5°. Les poids de l'équivalent du sulfate de cérium calculés respectivement d'après les deux poids précédents, le premier doit correspondre à une limite supérieure, le second à une limite inférieure du nombre véritable.

6°. Enfin, la moyenne de ces deux limites, laquelle doit probablement être assez rapprochée du nombre vrai.

Ces essais sont partagés en quatre séries, A, B, C, D, suivant qu'ils ont été faits avec le sulfate de cérium provenant de la deuxième, de la troisième, de la quatrième et de la cinquième cristallisation. Le sel de la première avait été employé au dosage du sulfate de baryte.

	SULFATE de cérium.	CHLORURE DE BARIUM.		ÉQUIVALENT DU SULFATE DE CÉRIUM.		
		Minimum.	Maximum.	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
A.	11,014	11,990	12,050	1196,3	1188,2	1192,2
	13,194	14,365	14,425	1194,0	1189,0	1191,5
B.	13,961	15,225	15,285	1192,0	1187,4	1189,7
	12,627	13,761	13,821	1192,8	1187,7	1190,2
	11,915	12,970	13,030	1194,3	1188,7	1191,3
C.	14,888	16,223	16,283	1193,0	1188,6	1190,8
	14,113	15,383	15,423	1192,7	1189,5	1191,1
D	13,111	14,270	14,330	1194,4	1189,4	1191,9
	13,970	15,223	15,283	1193,0	1188,3	1190,6

Les sels des trois dernières cristallisations paraissant tous donner sensiblement les mêmes résultats, nous pouvons faire concourir les sept dernières expériences à la formation des résultats moyens. Nous trouvons ainsi que l'équivalent du sulfate de cérium est compris entre 1193,1 et 1188,5, le premier nombre étant nécessairement trop fort, et le second trop faible. Il est impossible de savoir si le résultat vrai est également distant de ces deux limites; toutefois, on peut être bien sûr qu'en prenant ce terme moyen, on ne commettra pas une très-grande erreur. On obtient ainsi le nombre 1190,8.

Par conséquent, le nombre 590,8 représente l'équivalent du cérium avec une très-grande probabilité, je crois que ce nombre n'est pas en erreur de plus de deux unités.

Ce nombre est un peu plus fort que celui qu'ont obtenu la plupart des chimistes qui se sont occupés de ce sujet. En effet, M. Béringer a adopté le nombre 576,97, M. Rammelsberg 572,8 et M. Hermann, 575.

Je terminerai ce Mémoire en faisant connaître les résultats que j'ai obtenus pour la composition de deux produits du cérium, que j'ai eu l'occasion d'examiner pendant ces recherches.

Le premier est ce sous-sulfate céroso-cérique qui se précipite sous la forme d'une poudre jaune, presque entièrement insoluble dans l'eau, quand on étend une dissolution acide de sulfate céroso-cérique, et dont l'insolubilité a été utilisée, comme je l'ai indiqué au commencement de ce Mémoire, pour le purifier des sels étrangers qui auraient pu y être mélangés.

L'analyse en a été faite après l'avoir desséché à une température constante de 100 degrés. Le sel a été dissous à l'aide de l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfurique précipité par le chlorure de barium, et dosé à l'état de sulfate de baryte; puis on s'est débarrassé de l'excès de baryte en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on a précipité le cérium par l'oxalate d'ammoniaque après avoir neutralisé la liqueur par l'ammoniaque. L'eau a été dosée en chauffant le sel sur la lampe à une chaleur inférieure au rouge, jusqu'à ce que son poids demeurât constant. Le dosage de l'acide sulfurique a été répété sur le produit de cette calcination pour s'assurer que l'eau seule avait été chassée.

On a obtenu ainsi les nombres suivants pour 100 parties de sel desséché à 100 degrés :

Eau...........	10,34	10,10	»	Moyenne.	10,22
Acide sulfurique.	26,17	26,09	26,03	Moyenne.	26,10
Oxyde céroso-cérique par différence...............					63,68
					100,00

Le poids de l'oxyde obtenu par la calcination de l'oxalate, était de 64,36 pour 100; l'accord avec le nombre 63,68 déterminé par différence est suffisant pour prouver que toute l'eau est bien chassée par la calcination du sel; la différence de ces nombres doit être attribuée à une suroxydation de l'oxyde.

Pour déterminer le degré d'oxydation du cérium dans ce sous-sulfate, on peut opérer comme pour un essai de man-

ganèse. J'ai employé la méthode très-commode qui consiste à dissoudre un poids connu de fer dans l'acide chlorhydrique, à y ajouter le sel que l'on veut essayer, puis à déterminer au moyen d'une dissolution titrée d'hypermanganate potassique, combien il reste de fer à peroxyder; la différence entre ce poids et celui du fer que l'on a employé, apprend quel est le poids de ce métal que le sel à analyser peut transformer de l'état de protoxyde à celui de peroxyde, et par suite quel est le poids de l'oxygène que ce sel a dû céder lorsque l'oxyde qui y est contenu a été ramené à l'état de protoxyde. Deux essais faits par ce procédé m'ont donné 2,54 et 2,46 pour 100, en moyenne, 2,50 pour 100 d'oxygène. Cette proportion d'oxygène correspond à 37,03 pour 100 d'oxyde cérique $\ddot{\text{Ce}}$, qui se changent en 34,53 pour 100 d'oxyde céreux.

En réunissant tous ces résultats, on trouve que la composition du sous-sulfate céroso-cérique est exprimée par la formule

$$\dot{\text{Ce}}^{3}\,\ddot{\text{Ce}}^{2}\,\dddot{\text{S}}^{4}+\dot{\text{H}}^{7}.$$

	Calculé.	Trouvé.	
$3\,CeO$......	2071,8	26,49	»
$2\,Ce^{2}O^{3}$.....	2962,4	37,87	37,03
$4\,SO^{3}$.......	2000,0	25,57	26,10
$7\,HO$.	787,5	10,07	10,22
	7821,7	100,00	

J'ai aussi cherché à fixer le degré d'oxydation de l'oxyde de cérium, tel qu'on l'obtient par la calcination de l'azotate. Il est facile d'abord de s'assurer qu'on ne l'obtient point ainsi à un état bien constant, car son poids varie après chaque calcination; mais ces variations ne sont généralement pas très-fortes, et je voulais savoir si l'oxyde ainsi préparé se rapproche de la composition du sesquioxyde. Le dosage de l'oxygène se fait exactement de la même manière que pour le sous-sulfate dont il a été ques-

tion plus haut. En effet, bien que l'oxyde calciné soit à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique seul, il peut cependant, s'il a été réduit en poudre très-fine, se dissoudre assez rapidement dans cet acide en présence du chlorure ferreux à l'aide de l'ébullition.

Trois produits de différentes préparations ont donné :

Oxyde céreux par différence..	96,81	96,25	96,17
Oxygène en excès...........	3,19	3,75	3,83
	100,00	100,00	100,00

ou, en calculant la proportion d'oxygène en excès pour 1 équivalent d'oxyde céreux : 22,73, 26,92 et 27,55. Ainsi, l'on est bien loin d'atteindre le sesquioxyde pour lequel l'excès d'oxygène serait de 50.

Ces résultats montrent que cet oxyde ne peut servir à un dosage rigoureux du cérium. Toutefois, les variations n'étant pas très-considérables, on peut s'en servir pour les analyses de minéraux où la proportion de ce métal n'est pas très-considérable, et où l'on n'a pas besoin d'une exactitude absolue, et l'on peut alors admettre approximativement que 100 parties d'oxyde calciné correspondent à 96,5 de protoxyde.

Il est à remarquer que la plus forte proportion d'oxygène que j'aie obtenue dans l'oxyde calciné, se rapproche assez de celle qui est contenue dans le mélange d'oxydes qui sert de base au sous-sulfate dont l'analyse a été donnée plus haut. En effet, le composé $\dot{C}e^3 \ddot{C}e^2$ correspond à un excès d'oxygène de 28,59, soit de 3,97 pour 100.

SECONDE PARTIE.

J'ai dit, dans la première partie de ce Mémoire, qu'il était facile d'obtenir à l'état de pureté l'oxyde de cérium contenu dans le mélange des oxydes extraits de la cérite, en le traitant par de l'acide nitrique d'abord très-étendu,

puis par de l'acide plus concentré, qui lui enlève les dernières traces de lanthane et de didyme. On obtient, en suivant une marche analogue, les oxydes de ces deux derniers métaux purs de cérium, en évaporant à siccité la dissolution opérée par l'acide très-étendu, calcinant le résidu, et reprenant de nouveau par de l'acide nitrique étendu d'au moins 200 fois son poids d'eau.

Mais la séparation de ces deux oxydes présente une tout autre difficulté. On sait que le procédé découvert par M. Mosander, pour effectuer cette séparation, repose sur la différence de solubilité des sulfates de ces oxydes à diverses températures. Tous deux sont très-solubles dans l'eau à 5 ou 6 degrés, et se précipitent en grande partie par une plus forte chaleur. Mais le sulfate lanthanique se précipite déjà d'une dissolution concentrée à une température inférieure à 30 degrés, tandis que le sulfate didymique reste alors presque en entier dans la liqueur, et ne s'en sépare que sous l'influence d'une chaleur plus élevée. Cette propriété permet d'obtenir à la longue du sulfate lanthanique parfaitement pur, pourvu que l'on opère sur une quantité de sel suffisante pour pouvoir répéter un grand nombre de fois cette opération.

Il faut donc, après avoir converti les oxydes en sulfates, calciner ceux-ci au rouge sombre pour les rendre anhydres, les pulvériser, puis les projeter peu à peu dans cinq à six fois leur poids d'eau, en ayant soin d'agiter continuellement le liquide, et de le maintenir plongé dans de l'eau à zéro pour éviter l'élévation de température considérable qui résulterait sans cela de l'hydratation des sulfates. La dissolution est ensuite filtrée, puis abandonnée pendant quelques heures à une température de 30 à 35 degrés environ. Le sulfate lanthanique se précipite en petits cristaux incolores, que recouvre la dissolution colorée en rose de sulfate didymique. On décante le liquide, on lave les cristaux sur un entonnoir avec un peu d'eau, puis on les

calcine de nouveau, et l'on recommence la même opération. On comprend qu'à chaque opération il reste du sulfate lanthanique dans la liqueur et dans les eaux de lavage, en sorte que le poids du produit diminue rapidement à mesure que sa pureté augmente. Les premières fois, le dépôt cristallin de sulfate lanthanique, vu en masse, présente encore une faible teinte rose, plus tard il paraît incolore; mais, si l'on évapore à siccité la dissolution d'où il s'est précipité, elle laisse un résidu coloré en rose, ce qui indique qu'il y avait encore un peu de sulfate didymique. Il faut prolonger assez cette série d'opérations pour que ce résidu de l'évaporation soit lui-même parfaitement incolore. Je crois que, lorsqu'on est parvenu à ce terme, on peut être certain de la pureté du sulfate lanthanique; du moins j'ai constaté qu'à ce moment, le sel déposé par la première impression de la chaleur, et celui qui ne s'obtient que par l'évaporation à siccité, offrent exactement la même apparence, et qu'ils fournissent le même équivalent.

Ainsi, la purification du sulfate lanthanique peut se faire exactement par ce procédé, elle n'exige que de la patience et une quantité de matière suffisante. Il n'en est malheureusement pas de même de celle du sulfate didymique qui reste dans les dissolutions, mélangé de sulfate lanthanique. Ces dissolutions, soumises à une évaporation lente, à une température de 40 à 50 degrés, donnent naissance à des cristaux assez gros, d'un rose vif, de sulfate didymique, mélangés d'une grande quantité de petits cristaux d'un rose plus clair, probablement plus souillés de lanthane. Il faut trier avec soin les cristaux les mieux caractérisés par leur forme et leur couleur, puis répéter un grand nombre de fois cette séparation par cristallisation. Ici encore la patience et la quantité de matière sont indispensables. On peut espérer, en effet, qu'à chaque cristallisation on obtient un produit plus pur, mais on n'a aucun moyen de constater cette pureté.

J'ai vainement tenté l'emploi d'une foule de réactifs, soit en essayant leur action sur les oxydes mélangés, soit en les faisant agir séparément sur chacun des deux oxydes; je n'ai pu observer aucune différence qui mît sur la voie pour découvrir un procédé de séparation plus exact, ou seulement plus rapide que celui que je viens de décrire, et qui n'est autre que celui de M. Mosander.

Je citerai cependant deux procédés qui, sans conduire à une séparation même approximative de ces deux oxydes, m'ont paru cependant pouvoir être appliqués utilement au traitement de leur mélange, lorsqu'ils sont dans des proportions relatives telles, que la cristallisation des sulfates ne donne plus aucun résultat.

Si l'on convertit ces sulfates en oxydes, soit en les précipitant à plusieurs reprises par le carbonate de soude à l'ébullition, soit de toute autre manière, et si, après avoir fortement calciné ces oxydes, on les laisse en contact pendant fort longtemps à la température ordinaire, avec une très-grande masse d'eau contenant une quantité d'acide nitrique insuffisante pour les dissoudre en totalité, on obtient une dissolution fort peu colorée, riche en oxyde lanthanique, tandis que le résidu dissous à son tour dans l'acide nitrique, donne une dissolution plus colorée, plus riche par conséquent en oxyde didymique.

Un autre procédé est fondé sur une petite différence dans la solubilité des oxalates. Tous deux sont insolubles dans l'eau, et fort peu solubles dans les acides étendus, tellement qu'on peut précipiter presque complétement ces oxydes de leurs dissolutions neutres, sulfuriques ou chlorhydriques, en y ajoutant de l'acide oxalique. Si l'on fait chauffer les oxalates ainsi précipités, avec une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, ils se dissolvent complétement et se précipitent ensuite par l'évaporation de la liqueur; mais on peut observer alors que les premiers précipités sont plus colorés en rose que les

derniers, en sorte qu'en les fractionnant on peut obtenir un mélange riche en oxyde didymique, et un mélange riche en oxyde lanthanique.

Ces deux procédés, comme on le voit, ne produisent point une séparation même approchée; ils m'ont servi seulement à obtenir un mélange plus riche en oxyde didymique, susceptible d'être purifié par la transformation en sulfate et la cristallisation.

Le sulfate lanthanique pur est parfaitement incolore, il cristallise le plus souvent en petits prismes aciculaires, très-déliés et très-courts. On peut cependant, par l'évaporation spontanée, l'obtenir en cristaux déterminables, bien qu'ils soient encore très-petits. Ce sont des prismes hexaèdres terminés par une pyramide à six faces, comme le quartz. La petitesse des cristaux rend les mesures difficiles; cependant, toutes mes observations sont d'accord pour prouver que l'angle du prisme n'est pas de 120 degrés, mais seulement de 119° 30′. La forme primitive est donc un prisme rhomboïdal droit, que l'on trouve toujours tronqué sur les arêtes aiguës. Les facettes du pointement sont les plus nettes; on y trouve deux incidences de 142 degrés, comprises entre les facettes placées sur les arêtes de la base, et quatre incidences de 142° 20′ entre les faces précédentes et celles qui reposent sur les troncatures latérales. Ce sel renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation comme le sulfate de cérium.

Le sulfate didymique est d'un rose pur et assez foncé. Il cristallise facilement, en cristaux très-brillants et quelquefois assez volumineux. Sa forme appartient au prisme rhomboïdal oblique. Les cristaux sont souvent mâclés parallèlement à l'arête antérieure du prisme; ils offrent un clivage très-facile et très-net suivant la base. Les faces du prisme rhomboïdal primitif ne se rencontrent pas, mais on observe un grand nombre de modifications, parmi lesquelles je citerai surtout l'octaèdre rhomboïdal oblique

d^1, b^1, et les troncatures habituelles sur son arête antérieure o^2 et sur la postérieure a^2. Les angles principaux sont les suivants :

Inclinaison des axes.	P sur h^1	118°. 8′
Angles de l'octaèdr.	sur l'arête antérieure d^1 sur d^1	78.48
	sur l'arête postérieure b^1 sur b^1	54.12
	sur l'arête latérale... b^1 sur d^1	143.49
Inclinaisons de la base P	sur les faces d^1	125.20
	sur les faces b^1	110. 3
	sur les faces o^2	155.40
	sur la base a^2	138.49

Ce sel renferme encore 3 équivalents d'eau de cristallisation comme les précédents. Il est remarquable que les sulfates de ces trois oxydes, malgré la grande analogie qu'ils présentent dans toutes leurs propriétés, et bien que renfermant la même proportion d'eau de cristallisation, ne soient point isomorphes. Ceux de cérium et de lanthane appartiennent, il est vrai, au même système, à celui du prisme rhomboïdal droit, mais leurs angles ne permettent point de les rapprocher l'un de l'autre.

J'arrive maintenant aux déterminations des équivalents de ces deux sels.

Poids atomique du lanthane. — J'ai suivi d'abord, pour l'analyse du sulfate de lanthane, la méthode que j'ai décrite pour celle du sulfate de cérium, et qui repose sur la précipitation mutuelle de ce sel et du chlorure de barium, et sur l'emploi de liqueurs titrées. Les mêmes difficultés se présentent avec le sulfate lanthanique; l'inspection des résultats obtenus semble même indiquer dans le cas actuel une plus grande incertitude. Non-seulement il y a souvent une plus grande différence entre les deux limites qui doivent comprendre l'équivalent réel, mais encore je n'ai pas obtenu des résultats parfaitement constants dans plusieurs essais successifs, même en opérant sur le produit

d'une même préparation. Quoi qu'il en soit, voici ces résultats :

	SULFATE de lanthane.	CHLORURE DE BARIUM.		ÉQUIVALENT DU SULFATE DE LANTHANE.		
		Minimum.	Maximum.	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
1	11,644	12,765	12,825	1185,8	1180,3	1183,0
2	12,035	13,195	13,265	1185,7	1179,4	1182,5
3	10,690	11,669	11,749	1190,9	1182,8	1186,8
4	12,750	13,920	14,000	1190,7	1183,9	1187,3
5	10,757	11,734	11,814	1191,8	1183,7	1188,7
6	12,672	13,813	13,893	1192,6	1185,8	1189,2
7	9,246	10,080	10,160	1192,4	1184,3	1188,3
8	10,292	11,204	11,264	1194,2	1187,8	1191,0
9	10,192	11,111	11,171	1192,5	1186,1	1189,3

Il semble que quelques-uns des résultats s'écartent trop de la moyenne pour qu'ils ne soient pas entachés de quelque erreur, aussi convient-il, pour calculer cette moyenne, de laisser de côté les expériences 1, 2 et 8. On obtient alors le nombre moyen 1188,3.

J'ai cherché à contrôler ce résultat en suivant un procédé un peu différent, qui me paraît offrir assez d'exactitude et pouvoir s'appliquer dans diverses circonstances.

Je desséchais et pesais exactement des quantités à peu près équivalentes de sulfate de lanthane et de chlorure de barium, mais en ayant soin de mettre un petit excès de ce dernier; puis je me servais de la dissolution de ce chlorure pour précipiter l'acide du premier sel, en suivant en tous points les règles ordinaires pour le dosage de l'acide sulfurique. Seulement, je réunissais ensuite la liqueur filtrée et toutes les eaux de lavage, je les concentrais par l'évaporation, de manière à les réduire à un assez faible volume, puis, en y versant quelques gouttes d'acide sulfurique, je précipitais la baryte qui était restée en excès dans la réaction réciproque des deux sels. Le sulfate de baryte ob-

tenu dans cette seconde opération était recueilli, lavé avec soin et pesé.

Connaissant le poids du chlorure de barium employé, on peut calculer la quantité de sulfate de baryte qui y correspond, et, si l'on en retranche le poids du sulfate obtenu dans la seconde précipitation, la différence exprime le poids de celui qui a dû se précipiter par le mélange des deux dissolutions salines. Si l'on compare ce poids à celui que donne l'expérience directe, on trouve que celui-ci est toujours trop fort, quelque longs qu'aient été les lavages, et il est facile de s'assurer que cette masse de sulfate de baryte retient une quantité notable de lanthane, en le traitant après sa calcination par de l'acide chlorhydrique. On comprend que l'erreur résultant de ce mélange doit être au moins proportionnelle au poids du sulfate de baryte obtenu, et que l'on diminue par conséquent cette erreur autant qu'on le veut en faisant dépendre le poids de la masse totale de ce sulfate de celui du faible précipité que l'on obtient en recherchant l'excès de baryte qui demeure dans les liqueurs filtrées et dans les eaux de lavage du premier précipité.

Deux expériences faites suivant cette méthode ont donné :

SULFATE de lanthane.	CHLORURE de barium.	SULFATE DE BARYTE.			ÉQUIVALENT du sulfate de lanthane.
		1er précipité.	2e précipité.	Calculé.	
4,346	4,758	5,364	0,115	5,329	1187,4
4,733	5,178	5,848	0,147	5,803	1188,3

En réunissant ces résultats à ceux qui avaient été obtenus par l'autre méthode, et avec lesquels ils s'accordent bien, on voit que l'on peut admettre que le nombre 588 représente d'une manière assez approchée l'équivalent du lanthane.

Les déterminations faites jusqu'à ce jour de cet équiva-

lent, présentent de grandes variations. Ainsi :

M. Choubine a adopté le nombre	451,88
M. Rammelsberg.	554,88
M. Mosander.	580
M. Hermann.	600

Je me rapproche surtout des résultats de M. Mosander. M. Hermann, niant l'existence du didyme, ne l'a pas séparé du lanthane, ce qui a dû élever son poids atomique au delà du nombre réel.

Poids atomique du didyme. — Comme je l'ai dit plus haut, je n'ai pu trouver aucun moyen qui permît de constater la présence ou l'absence du lanthane dans le sulfate didymique. Je me bornerai donc à rapporter les résultats des déterminations de l'équivalent de ce sel, faites sur divers échantillons obtenus après des cristallisations répétées. Elles ont été faites par la méthode que j'ai décrite en dernier lieu.

SULFATE de didyme.	CHLORURE de barium.	SULFATE DE BARYTE.			ÉQUIVALENT du sulfate de didyme.
		1er précipité.	2e précipité.	Calculé.	
3,633	3,902	4,412	0,084	4,373	1210,4
4,862	4,227	4,679	0,075	4,662	1206,9
3,330	3,552	4,027	0,088	3,980	1218,7
1,386	1,477	1,681	0,014	1,655	1219,9

Comme on ne peut espérer que la cristallisation ait complétement expulsé les dernières traces de lanthane, et que la présence de ce métal doit diminuer l'équivalent du didyme, les nombres précédents ne peuvent indiquer qu'une limite inférieure de cet équivalent; et les derniers résultats, les plus élevés, doivent être les plus rapprochés de la vérité. On peut conclure de là que l'équivalent du didyme est au moins égal à 620, peut être supérieur; toutefois, il n'est pas probable qu'il dépasse beaucoup ce chiffre.

ROTATION DU PLAN DE POLARISATION DE LA CHALEUR PRODUITE PAR LE MAGNÉTISME ;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Peu de temps après la brillante découverte de M. Faraday sur la rotation du plan de polarisation de la lumière produite par le magnétisme, M. Wartman annonça (*Institut*, 6 mai 1846, n° 644) qu'il avait tenté la même expérience avec la chaleur rayonnante. Beaucoup de difficultés pratiques s'étaient présentées. Il employait la chaleur d'une lampe qu'il polarisait partiellement en la faisant passer à travers deux piles de mica croisées à angles droits. Les électro-aimants et un cylindre de sel gemme étaient placés entre ces piles, et, par conséquent, très-près de l'appareil thermo-électrique. Le galvanomètre, au contraire, pour qu'il fût préservé de l'action des électro-aimants, avait été éloigné à grande distance; mais il en résultait une augmentation considérable de la longueur du circuit, et une diminution de sensibilité.

Malgré tous ces inconvénients, qu'il avait parfaitement signalés et qu'il lui avait été impossible de faire disparaître, M. Wartman croyait avoir reconnu que l'aiguille du galvanomètre, parvenue à une déviation stable sous l'influence du rayonnement non intercepté par les piles de mica, se déplaçait de nouveau et prenait une position fixe différente de la première lorsqu'on établissait le courant, ce qui semblait annoncer une rotation du plan de polarisation de la chaleur.

A Paris, quelques personnes (*voir* la Thèse de M. Bertin) avaient vainement tenté de reproduire ces phénomènes. Nous avons pensé qu'il ne serait pas inutile de reprendre ces expériences, et d'indiquer une méthode qui permît de les faire réussir avec facilité.

Nous avons apporté au procédé de M. Wartman trois modifications principales : 1° nous employons la chaleur solaire; 2° nous prenons pour appareils polariseurs deux prismes de spath achromatisés; 3° et, ceci nous paraît indispensable, au lieu de placer les sections principales à 90 degrés, nous les disposons de manière qu'elles fassent un angle d'à peu près 45 degrés.

L'emploi des spaths et de la lumière solaire permet de transporter les électro-aimants à une grande distance de la pile thermo-électrique. Quant à la disposition des prismes, la loi de Malus montre tous les avantages qu'elle présente. En effet, prenons pour unité la déviation que produirait le rayon solaire transmis à travers les sections principales parallèles. La déviation, quand les prismes formeront un angle de 45 degrés, sera $\cos^2 45^\circ = \frac{1}{2}$. Si l'on vient à faire agir le courant, et qu'il produise une rotation du plan de polarisation égal à δ, la déviation sera, suivant le sens du courant, $\cos^2(45^\circ - \delta)$ ou $\cos^2(45^\circ + \delta)$, et l'on aura dès lors, pour la différence des effets observés quand on fera passer le courant en sens contraire,

$$\cos^2(45^\circ - \delta) - \cos^2(45^\circ + \delta) = \sin 2\delta.$$

En plaçant les sections principales à 90 degrés, la différence des déviations serait seulement

$$\cos^2(90^\circ - \delta) - \cos^2 90^\circ = \sin^2 \delta$$

ou

$$\cos^2(90^\circ + \delta) - \cos^2 90^\circ = \sin^2 \delta.$$

Or $\sin^2 \delta$ est considérablement plus petit que $\sin 2\delta$. Si, par exemple, on suppose $\delta = 8^\circ$, $\sin 2\delta$ est égal à plus de 14 fois $\sin^2 \delta$.

L'œil, il est vrai, apprécie bien le passage de l'obscurité à la lumière, et juge fort mal la différence d'éclat de deux images lumineuses. Il n'en est pas de même pour l'appareil thermoscopique. Il y a donc, quand il s'agit de la chaleur, un grand avantage à procéder comme nous l'indiquons.

Voici maintenant les détails d'expérience :

Le rayon solaire, réfléchi par un héliostat, traversait un premier prisme biréfringent achromatisé. Le faisceau extraordinaire était intercepté ; le faisceau ordinaire traversait l'électro-aimant de l'appareil de M. Rumkorf, et entre les pôles de l'électro-aimant un flint de 38 millimètres d'épaisseur. Il allait ensuite rencontrer, à $3^m,50$ environ, le second prisme de spath, se bifurquait de nouveau, et donnait deux images, dont l'une pouvait être reçue sur la pile thermo-électrique placée à 4 mètres de l'électro-aimant. Le galvanomètre était encore un peu plus éloigné de cette force perturbatrice. On s'est assuré, par des expériences directes et souvent répétées, que l'établissement du courant ne donnait naissance à aucun phénomène d'induction, et que les électro-aimants n'avaient aucune action appréciable sur l'aiguille aimantée qui, sous leur influence, restait au zéro dans une parfaite immobilité. Pour le comprendre, il ne faut pas oublier que les deux pôles contraires sont très-voisins, et qu'ils agissent simultanément sur un système déjà fort éloigné et presque complétement astatique. On pourrait craindre que l'électro-aimant, sans action sur l'aiguille au zéro, n'agît sur l'aiguille déjà déplacée par l'action du rayonnement calorifique. Cela serait possible en effet si, dans sa première position, l'aiguille avait la même direction que la ligne qui joint son centre à l'électro-aimant, et si, quand elle est déviée, elle faisait un angle notable avec cette direction. Dans nos expériences, c'est précisément la condition inverse qui se trouvait réalisée ; de sorte que la composante de l'action magnétique diminuait de plus en plus pendant le mouvement de l'aiguille, et devenait sensiblement nulle quand elle atteignait son plus grand écart. Si donc cette composante n'avait aucune action dans le premier cas, à plus forte raison devait-il en être de même dans le second.

C'est au moyen de deux viroles A et B qu'on pouvait faire

passer le courant électrique, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, à travers les fils de l'électro-aimant. Nous désignerons les deux courants par les expressions abrégées *courant* A, *courant* B.

Voici les déviations observées :

Expériences du 22 septembre.

(On emploie une pile de Muncke de 50 éléments à grandes surfaces, mais déjà usée.)

Première série.

	Déviations.
Courant A	21,0
Sans courant	19,0
Courant A	21,4
Sans courant	18,6

Deuxième série.

(On a ajouté de l'acide.)

Sans courant	20,5
Sans courant	20,6
Courant B	18,6
Sans courant	20,9
Courant A	23,6
Courant B	18,8
Courant A	22,0
Courant B	18,0
Sans courant	19,9

Troisième série.

Courant B	17,4
Courant B	17,1
Courant A	19,5
Sans courant	18,3

Expériences du 29 septembre.

(On emploie une pile de Bunsen de 30 éléments, bien nettoyés et amalgamés.)

Première série.

	Déviations.
Sans courant..................	12,0
Courant A..................	14,9
Courant B..................	8,6
Sans courant..................	11,7
Courant B..................	8,8
Sans courant..................	11,8

Deuxième série.

Sans courant..................	18,4
Courant B..................	14,9
Courant A..................	21,7

Il est à remarquer qu'ici, si les sections principales des prismes étaient perpendiculaires, la déviation, d'abord nulle, atteindrait à peine une demi-division lorsqu'on ferait agir l'un des courants.

Enfin, pour écarter toute espèce d'objection, on a fait une troisième série d'expériences en enlevant le flint, et observant les déviations produites par le rayon solaire lorsqu'on faisait passer, comme précédemment, le courant électrique dans les fils de l'électro-aimant, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre.

	Déviations.
Courant A.	16,5
Courant B.	16,8
Courant A.	16,8

Comme cela devait être, les déviations sont égales, ce qui prouve que le courant électrique et l'aimant changent les déviations en agissant sur le flint, et non en agissant sur l'aiguille du galvanomètre.

Les expériences que nous venons de rapporter établissent, nous le croyons, d'une manière irréfragable la rotation du plan de polarisation de la chaleur sous l'influence du magnétisme.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1849.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	760,65	+16,0		760,35	+20,7		760,22	+20,7		761,52	+15,5		+22,2	+12,1	Nuageux.............	O.
2	761,14	+18,0		760,13	+21,5		759,31	+22,4		758,94	+17,1		+23,3	+11,4	Beau.................	O.
3	756,59	+17,5		755,76	+22,0		754,88	+22,3		755,74	+15,0		+23,3	+11,7	Couvert..............	O. N. O.
4	755,69	+15,6		755,04	+17,7		754,38	+18,7		754,01	+15,0		+19,3	+12,2	Très-nuageux.........	E.
5	752,23	+16,8		751,95	+20,1		752,41	+18,9		754,18	+16,4		+20,4	+12,5	Couvert..............	E.
6	757,79	+17,0		758,06	+20,4		758,17	+22,6		759,17	+17,6		+23,5	+11,5	Beau........	N. N. O.
7	759,83	+21,5		759,22	+25,2		758,15	+26,2		757,40	+20,8		+27,1	+13,2	Beau..................	E. N. E.
8	756,21	+24,8		755,64	+27,4		754,70	+26,9		752,91	+20,6		+28,8	+16,3	Nuageux..............	S. O.
9	750,92	+18,3		750,71	+24,4		750,40	+25,2		752,64	+17,8		+25,9	+17,5	Très-nuageux.........	S.
10	753,31	+20,0		754,02	+21,8		755,08	+22,2		757,01	+19,4		+23,3	+16,1	Très-nuageux.........	O.
11	758,00	+22,8		756,87	+25,2		755,58	+26,6		753,89	+20,4		+27,0	+14,5	Nuageux..............	O. S. O.
12	754,14	+19,9		754,37	+19,8		753,62	+20,2		753,89	+18,3		+21,7	+18,6	Pluie...	S.
13	753,47	+20,6		752,48	+23,3		752,02	+21,5		752,46	+17,0		+24,5	+14,8	Pluie.................	S. fort
14	754,44	+18,4		754,37	+20,5		754,44	+21,6		755,90	+16,7		+21,9	+12,9	Très-nuageux.........	O.
15	758,00	+18,5		758,16	+20,8		758,12	+21,8		758,16	+21,3		+22,6	+13,8	Très-nuageux.	O.
16	755,84	+22,4		754,92	+24,2		754,06	+24,7		753,79	+17,9		+26,7	+12,8	Nuages................	S.
17	755,91	+17,4		755,81	+20,8		755,60	+20,8		757.00	+16,3		+22,5	+13,5	Très-nuageux.	O. S. O.
18	757,57	+18,0		757,18	+20,2		756,95	+19,4		758,50	+11,7		+21,4	+13,7	Nuageux.....	O.
19	759,77	+16,0		759,97	+16,6		760,25	+17,8		764,12	+13,4		+18,8	+ 9,9	Couvert.	N. N. O.
20	766,97	+16,3		766,70	+17,7		766,19	+19,2		766,75	+16,5		+19,4	+ 8,7	Beau..................	E. N. E.
21	766,45	+19,3		765,57	+20,0		764,45	+21,3		763,86	+15,8		+22,3	+13,9	Très-nuageux	E. N. E.
22	762,48	+17,3		761,58	+21,4		760,54	+21,8		760,56	+17,6		+22,0	+12,8	Très-nuageux.........	N.
23	762,00	+19,3		759,22	+22,7		758,79	+22,2		759,21	+18,6		+23,7	+12,6	Très-nuageux	N. N. E.
24	759,86	+17,9		759,23	+22,1		758,93	+21,2		759.52	+18,7		+22,7	+13,6	Couvert.	O.
25	760,51	+17,6		760,14	+20,6		759,56	+22,2		760,50	+15,2		+23,0	+14,4	Nuageux....	N. E.
26	760,89	+19,4		760,26	+22,3		759,62	+22,8		759.62	+15,8		+23,8	+13,8	Nuageux.......	O. S. O.
27	758,04	+16,6		757,40	+20,9		756,32	+22,2		756,80	+17,0		+22,6	+13,7	Couvert...............	O. S. O.
28	756,36	+18,0		757,51	+18,3		757,22	+19,4		757,62	+15,2		+19,7	+13,4	Nuageux..............	O.
29	756,86	+20,2		756,18	+21,2		755,59	+20,9		755,51	+18,6		+22,3	+13,2	Couvert...............	S. O.
30	754,35	+21,3		753,95	+23,0		753,51	+21,0		753,75	+19,2		+23,4	+17,0	Couvert.	S. S. O.
31	754,11	+22,8		753,74	+24,4		753,00	+26,4		753,05	+21,4		+27,4	+17,3	Nuageux........... ...	S. O
1	756,44	+18,5		756,09	+22,1		755,77	+22,6		756,35	+17,5		+23,7	+13,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,41	+19,0		757,08	+20,9		756,68	+21,4		757,46	+17,0		+22,6	+13,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,805
3	758,72	+19,1		758,62	+21,5		757,96	+21,9		758,18	+17,6		+23,0	+14,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,599
	757,56	+18,9		757,31	+21,5		756,84	+22,0		757,35	+17,3		+23,1	+13,7	... Moyenne du mois......	+ 18°,4

MÉMOIRE

Sur l'action de quelques acides et de quelques sels acides sur le chlorure amidomercurique (précipité blanc des Allemands);

PAR M. C. KOSMANN.

Bien que le précipité blanc ait été l'objet d'un grand nombre de travaux exécutés par les chimistes les plus distingués, tels que MM. Soubeiran, Mitscherlich et Kane, et que sa nature amidique, proclamée pour la première fois par ce dernier, ait jeté un grand jour sur ce composé, en le plaçant en quelque sorte à côté des bases de MM. Gros et de Reiset, j'ai cru néanmoins que ces recherches, quelque modestes qu'elles soient, pourraient encore fixer l'attention des chimistes, ne fût-ce qu'en plantant quelques jalons sur la voie que j'ai choisie pour étudier ce corps, et que d'autres chimistes plus habiles pourraient choisir après moi; cette voie est celle des sels doubles que le précipité blanc m'a fournis.

Je passe immédiatement à la description de mes expériences.

Acide sulfurique et précipité blanc.

Je fis bouillir du précipité blanc (obtenu en précipitant, à la température de 18 degrés centigrades, le chlorure mercurique par l'ammoniaque liquide, lavant et séchant le précipité) dans de l'eau rendue acide par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour dissoudre complétement ce corps; la liqueur filtrée fut évaporée à l'étuve jusqu'à ce qu'elle fournît des cristaux qui furent séparés de l'eau mère : c'étaient des lames feuilletées blanches; on les exprima une dizaine de fois entre du papier joseph jusqu'à ce qu'elles fussent parfaitement sèches.

$2^{gr},533$ de ce sel furent dissous dans l'eau distillée aiguisée d'acide azotique, on ajouta assez d'eau pour parfaire

99 centimètres cubes dans une éprouvette graduée, puis je pris 33 centimètres cubes de cette liqueur, et je déterminaï le chlore au moyen de l'azotate argentique additionné de N^2O^5. Dans une autre épreuve, je pris également 33 centimètres cubes auxquels j'ajoutai du Cl^2Ba, d'où formation de SO^3BaO dont je déduisis la quantité de SO^3. Les autres 33 centimètres cubes ayant été perdus, je pesai 0gr,843, du sel et j'y ajoutai une solution acidifiée de chlorure stanneux; après addition d'un peu d'eau, je fis bouillir, et j'obtins bientôt des globules mercuriels que je séchai et pesai; ayant opéré aussi exactement qu'il me fut possible, j'obtins les nombres suivants :

SO^3.............	18,156
Hg.............	60,915
Cl.............	13,2331
N^2H^6...........	4,0719
O..............	3,624
	100,0000

En adoptant la formule

$$2(SO^3HgO) + Cl^2N^2H^6 + Cl^2Hg,$$

on obtient par le calcul les nombres suivants :

SO^3.............	16,41
Hg.............	62,13
Cl.............	14,48
N^2H^6...........	3,71
O..............	3,27
	100,00

Ce sel double n'ayant été cristallisé qu'une fois, il s'ensuit qu'il devait retenir un peu de SO^3, de là l'excès de cet acide dans l'analyse. Ses éléments binaires ne sont du reste pas fortement liés entre eux, car, traité par l'éther, ce sel lui cède tout ce qu'il renferme de Cl^2Hg que l'on obtient facilement par l'évaporation du véhicule.

L'équation suivante rend facilement compte de la formation de ce sel double :

$$4(SO^3) + 2(\underbrace{Cl^2Hg + HgN^2H^4}_{\text{Chlorure amidomercurique.}}) + 3H^2O =$$

$$2(SO^3HgO) + Cl^2N^2H^8 + Cl^2Hg) + SO^3HgO + SO^3N^2H^8O.$$

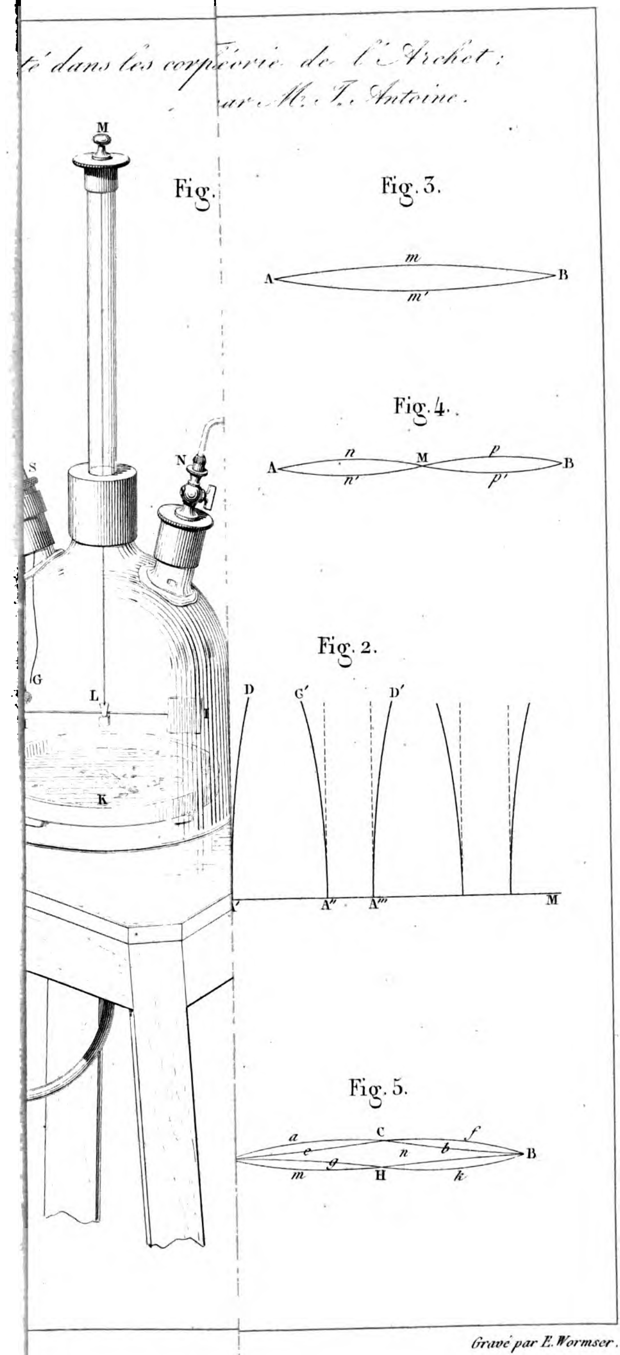
En effet, il reste dans l'eau mère un sel composé de sulfate ammonique et de sulfate mercurique.

On pourrait, d'après cela, regarder le sel analysé comme un sulfate de chlorure amidomercurique combiné avec le chlorure mercurique, on pourrait encore le considérer comme formé de 2 équivalents de sulfate mercurique et de 1 équivalent de sel alembroth. Traité par l'eau, il jaunit en déposant un sulfate basique; traité par la potasse caustique, il dégage une grande quantité d'ammoniaque.

Acide azotique et précipité blanc.

Quand on met le chlorure amidomercurique en contact avec de l'eau acidifiée par une forte quantité d'acide azotique, l'action est peu prononcée à froid; mais lorsqu'on chauffe le mélange, le précipité blanc se dissout lentement et disparaît entièrement. Après avoir filtré la liqueur, on l'évapore et on obtient une cristallisation abondante composée de lames blanches douées d'un éclat argentin que je désigne par A. L'eau mère, évaporée de nouveau, fournit encore de petits prismes obliques également doués de l'éclat métallique; après avoir comprimé chaque espèce de cristaux séparément entre du papier joseph jusqu'à parfaite siccité, on les soumit à l'examen suivant.

Les cristaux A mis en contact avec l'eau ne s'y dissolvent pas, mais rendent l'eau laiteuse; la potasse caustique en dégage, par l'action de la chaleur, une petite quantité de gaz ammoniac; la teinture d'indigo et l'acide sulfurique, ou un cristal de sulfate ferreux et l'acide sulfurique, y démontrent la présence de l'acide azotique; le chlore et le



Gravé par E. Wormser.

mercure y sont facilement décelés, l'éther lui enlève une grande quantité de chlorure mercurique qu'il laisse déposer en belles aiguilles.

0gr,416 de ce sel double m'ont fourni 0,3766 de Cl^2Ag renfermant Cl = 0,092907 = 22,333 pour 100.

0gr,54925 ont donné 0,408 S Hg = 0,35205096 Hg = 64,094 pour 100 de Hg.

L'ammoniaque et l'acide azotique ont été déterminés par différence. Ainsi, l'on aurait pour 100 parties de ce sel double

Hg	64,096
Cl	22,333
N^2O^5	9,153
N^2H^8O	4,419
	100,00

En admettant la formule

$$4(Cl^2Hg) + N^2O^5 + N^2H^8O,$$

on obtient par le calcul :

Hg	64,680
Cl	22,610
N^2O^5	8,534
N^2H^8O	4,176
	100,000

Le sel double de la deuxième cristallisation, traité par l'éther lui cède une petite quantité de chlorure mercurique : le résidu, insoluble dans l'éther, est peu soluble dans l'eau froide; traité par la potasse caustique, il laisse dégager une grande quantité d'ammoniaque, le mercure et l'acide azotique s'y trouvent en grande quantité. Le sel double est donc une combinaison d'une petite quantité de chlorure mercurique avec une grande quantité de nitrate ammonico-mercurique; du reste, l'analyse quantitative n'en a pas été faite. L'action de N^2O^5 étendu sur le précipité blanc

consiste donc à oxyder et dissoudre l'amide mercurique en formant du nitrate ammonique et du nitrate mercurique.

Un équivalent du premier se combine à 4 équivalents de chlorure mercurique séparé du chlorure amidomercurique, et cristallise le premier ; le sel restant dans l'eau mère doit se composer dès lors de tout le nitrate mercurique, d'une grande partie du nitrate ammonique et d'une petite partie de chlorure mercurique, comme les expériences précédentes le prouvent.

Chlorure amidomercurique, acide chlorhydrique et chlorure sodique.

Je pris

Chlorure amidomercurique.	8,00
Chlorure sodique cristallisé..	8,00
Acide chlorhydrique......	6,00
Eau distillée............	120,00

Je chauffai la liqueur qui dissolvit le tout, je la filtrai et l'évaporai lentement ; elle laissa déposer des cristaux blancs cubiques que je redissolvis et fis cristalliser une seconde fois. Ces cristaux, essayés qualitativement, ne contenaient que du chlore et du sodium, point d'ammoniaque ni de mercure ; c'était du chlorure sodique pur.

L'eau mère fournit des cristaux jaunâtres, qui furent cristallisés une deuxième fois, de manière que j'obtins de belles lames blanches quadrilatères a deux côtés plus larges que les deux autres, ou des parallélipipèdes aplatis à reflet métallique.

$0^{gr},868$ de ce sel double séché donnèrent en sulfure mercurique 0,3525 qui correspondent à 0,3041 de mercure ou à 35,041 pour 100 de Hg.

$0^{gr},407$ fournirent 0,1874 de sulfate sodique sec qui correspondent à 0,061105 = 15,0140 pour 100 de sodium.

$0^{gr},407$ fournirent Cl^2Ag 0,732, qui correspondent à chlore = 0,18049 = 43,763 pour 100 de chlore.

L'expérience a donc donné les résultats suivants :

	Trouvé.
Hg	35,041
Cl	43,763
Sodium	15,0175
N^2H^8	4,4432
Perte	1,7353
	100,0000

La théorie exige :

Hg	36,051
Cl	44,141
Sodium	16,572
N^2H^8	3,236
	100,000

D'après ces nombres, il faut établir la formule suivante :

$$2(Cl^2Hg) + Cl^2N^2H^8 + 4(Cl^2Na),$$

ou une combinaison directe de l'acide chlorhydrique avec le chlorure amidomercurique, plus 4 équivalents de chlorure sodique.

Ce sel double est soluble dans l'eau, l'ammoniaque n'en précipite rien, la potasse caustique en dégage du gaz ammoniac.

Bioxalate potassique et précipité blanc.

Afin de déterminer l'action chimique de ces deux corps l'un sur l'autre, je fis bouillir ensemble :

Bioxalate potassique	2 parties.
Précipité blanc ammoniacal	1 partie.
Eau distillée	q. s.

jusqu'à ce qu'il ne se dissolvît plus rien; il resta un dépôt A parfaitement insoluble, et de l'acide carbonique se dégagea qui fut dirigé dans une solution de Cl^2Ba mélangée avec de l'ammoniaque pure, et dans laquelle le gaz échappé produisit un précipité de CO^2BaO.

Le dépôt blanc A, insoluble dans la liqueur bouillante, fut lavé et mis en contact avec de l'ammoniaque liquide; il forma aussitôt un précipité noir d'oxyde mercureux. La liqueur ammoniacale filtrée fut saturée par l'acide nitrique, puis traitée par N^2O^5AgO; le précipité obtenu par ce réactif se dissolvit dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique; en outre, la liqueur ammoniacale neutralisée par l'acide nitrique donna un précipité blanc avec le chlorure calcique, lequel précipité est insoluble dans l'acide acétique: c'est donc de l'acide oxalique, et le dépôt blanc est de l'oxalate mercureux.

La liqueur séparée du dépôt blanc A fut exposée aux rayons solaires ardents qui la troublèrent presque instantanément, et opérèrent la formation d'un dépôt de chlorure mercureux authentiquement constaté par l'analyse qualitative.

La première action du bioxalate potassique sur le précipité blanc consiste à ce que de 1 équivalent de chlorure amidomercurique et de 2 équivalents H^2O, 2 équivalents de HgO se séparent; l'un cède son oxygène à 1 équivalent de C^2O^3 pour former 2 (CO^2), l'autre s'unit à l'Hg restant pour former Hg^2O qui s'unit à $(C^2O^3)^2 + KO$, d'où production de $C^2O^3 + KO$ et de $C^2O^3 + Hg^2O$; $C^2O^3 + KO$ reste en dissolution, $C^2O^3 + Hg^2O$ se sépare à l'état pulvérulent, il reste aussi en dissolution du $Cl^2N^2H^8$.

La seconde action, qui est parallèle à la première, consiste à ce que 2 équivalents de bioxalate potassique réagissent sur 1 équivalent de précipité blanc, d'où formation d'oxalate potassico-ammonique, d'oxalate potassicomercurique et de chlorure mercurique; ces trois corps restent en dissolution, mais vienne l'action d'une lumière ardente, et l'oxalate potassicomercurique se décompose, l'oxygène de 1 équivalent de HgO s'unit à C^2O^3 et forme 2 (CO^2) qui se dégage, le Hg s'unit au Cl^2Hg et forme Cl^2Hg^2 qui se dépose en flocons blancs caillebotés; reste en dissolution $(C^2O^3)^2KO + N^2H^8O$ et C^2O^3KO.

L'équation suivante met sous les yeux cette réaction :

$$2\,(C^2O^3)^2 + 2\,KO + (Cl^2\,Hg\,Hg\,N^2H^4) + 2\,H^2O = 2\,CO^2 + Cl^2\,N^2H^8 + 2\,(C^2O^3KO) + C^2O^3\,Hg^2O.$$

Puis, par l'action de la lumière :

$$2\,(C^2O^3)^2 + 2\,KO + (Cl^2\,Hg\,Hg\,N^2H^4) + 2\,H^2O = Cl^2Hg^2 + 2\,(CO^2) + C^2O^3KO + (C^2O^3)^2\,KO + N^2H^8O.$$

Bitartrate potassique et chlorure amidomercurique.

J'ai fait bouillir un mélange de

Bitartrate potassique........	60
Précipité blanc ammoniacal..	20
Eau distillée..............	q. s.

jusqu'à dissolution presque entière ; une assez forte quantité de CO^2 se dégagea, et il resta un résidu jaune mêlé de précipité blanc non décomposé et de chlorure mercureux. Je filtrai la liqueur bouillante ; par le refroidissement il se déposa un sel mercurique que je fis redissoudre dans la liqueur par l'ébullition ; en évaporant de nouveau jusqu'à pellicule, j'obtins de nouveau un sel mercurique A mêlé de crème de tartre : l'eau mère séparée de ces cristaux laïssa déposer par l'évaporation un sel que je désigne par B.

L'eau mère évaporée de nouveau fournit un sel aiguillé jaunâtre C.

Tous ces sels deviennent gris lorsqu'on les expose à la lumière, sont difficilement solubles dans l'eau, et laissent déposer par la potasse caustique un précipité jaune. Pendant l'ébullition de la crème de tartre avec le précipité blanc et l'eau, il s'est dégagé une grande quantité d'acide carbonique, ce qui tient à la décomposition de l'acide tartrique.

Les sels A, B et C, analysés qualitativement, donnèrent de l'acide tartrique, du chlore, du mercure, de la potasse et point d'ammoniaque. Après la cristallisation du sel C, il resta une liqueur qui fournit des cristaux en tables

feuilletées, solubles dans l'eau, qui renferment de l'acide tartrique, de la potasse, de l'ammoniaque et du chlore, et sont complétement exempts de mercure ; je désigne ce sel par D.

Le sel C, ou de la troisième cristallisation, soumis à l'analyse quantitative dont je supprimerai les détails, m'a fourni en 100 parties les nombres suivants :

KO.............	16,840
Hg..............	17,580
Cl..............	6,059

La formule

$$2\,(\overline{T}^2 KO) + Cl^2 Hg + 8\,H^2O$$

exige les nombres suivants :

KO.............	16,593
Hg	17,801
Cl..............	6,224
$\overline{T}$..............	46,728
H²O...........	12,654
	100,000

Ce sel double noircissant fortement à la lumière, il faudra probablement considérer sa constitution ainsi qu'il suit :

$$\overline{T}^2 HgO + \overline{T}^2 KO + Cl^2 K + 8H^2O.$$

Le sel D était très-soluble dans l'eau immédiatement après sa préparation, dégageant une forte quantité de gaz ammoniac par l'action de la potasse caustique, d'une saveur saline. L'ayant laissé une quinzaine de jours exposé à l'air dans une capsule couverte de papier, je l'analysai seulement alors quantitativement ; sa saveur était devenue acidule, il n'était plus soluble entièrement dans l'eau froide, et ne dégageait presque plus d'ammoniaque par la potasse, il avait perdu son ammoniaque comme le tartrate de potasse et d'ammoniaque a coutume de le faire lorsqu'on le

laisse au contact de l'air. En 100 parties j'obtins :

KO................	28,710
Cl................	3,247

Le reste était $\overline{T}$ et ammoniaque : c'était un mélange de tartrate ammonicopotassique, de chlorure ammonique et de tartrate neutre de potasse. Dans cette réaction, du bitartrate potassique s'assimile une portion de Cl^2Hg et forme un sel double peu soluble qui se dépose en cristaux.

L'amide mercurique HgN^2H^4 se décompose en se combinant à O et H^2 de l'eau pour former HgO et N^2H^6; le premier se dépose, le second s'unit à une portion de bitartrate potassique. Une autre portion de chlorure amidomercurique se décompose d'une autre manière. L'amide mercurique HgN^2H^6 décompose l'eau, à l'H^2 de laquelle elle s'unit pour former N^2H^6, l'O vient brûler une portion de l'acide tartrique; de là production de CO^2, et le Hg de l'amide mercurique se combine à l'état naissant au Cl^2Hg pour former Cl^2Hg^2 que l'on observe dans le dépôt mêlé à un excès de précipité blanc et à de l'oxyde mercurique.

Acide acétique et chlorure amidomercurique.

Je fis bouillir du précipité blanc avec un excès d'acide acétique; le matras qui renfermait le mélange était surmonté d'un tube courbé deux fois à angle droit, dont la branche la plus longue plongeait dans une solution ammoniacale de Cl^2Ba. Bientôt par l'ébullition il se forma un dépôt de CO^2BaO dans la solution barytique; la liqueur avait dissous entièrement le précipité blanc, mais il s'était formé un nouveau précipité au sein du liquide bouillant, qui ne disparut plus. Après avoir filtré la liqueur et recueilli sur un filtre le dépôt blanc de nouvelle formation, on le lava, on le traita par l'ammoniaque à chaud, il devint noir et de l'oxyde mercureux se déposa; la liqueur

ammoniacale filtrée contenait du chlorure ammonique, le dépôt n'était donc autre chose que du Cl^2Hg^2.

La liqueur filtrée, séparée du Cl^2Hg^2, fut évaporée dans une étuve; elle déposa des croûtes cristallines jaunâtres qui furent recueillies, pressées entre du papier brouillard jusqu'à siccité parfaite, puis laissées quelque temps à l'air : pendant ce temps elles possédaient une odeur fortement prononcée d'acide acétique, et la lumière les noircissait assez facilement. Essayées par les réactifs, elles accusèrent la présence de l'acide acétique, du mercure, du chlore et de l'ammoniaque, elles étaient presque entièrement insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide acétique par l'action de la chaleur, solubles, mais seulement par l'ébullition prolongée, dans l'acide azotique étendu, ne cédant rien de soluble à l'oxyde éthylique.

Ces cristaux jaunâtres furent soumis à l'analyse quantitative, que l'on exécuta avec le plus grand soin.

$0^{gr},4165$ traités par le chlorure stanneux acidifié de Cl^2H^2 donnèrent Hg = 0,3035 = 72,860 pour 100.

$0^{gr},364$ dissous dans l'acide azotique étendu donnèrent Cl^2Ag 0,1925, d'où Cl = 0,047489 = 13,046 pour 100.

Ces chiffres conduisent aux nombres suivants :

Hg	72,860
Chlore	13,046
N^2H^6	6,687
O	5,753
$C^4H^6O^3$	3,085
	100,000

La formule de l'acétate sexbasique du chlorure amidomercurique plus 12 équivalents d'eau, ou de l'acétate sexbasique de l'oxychlorure de mercure ammoniacal, exige les nombres suivants :

Hg............	72,158
Cl.............	12,616
N^2H^8..........	6,468
O.............	5,703
$C^4H^6O^3$........	3,055
	100,000

La réaction de ces deux corps l'un sur l'autre est donc bien simple : l'O de 1 équivalent d'H^2O se porte sur une portion d'acide acétique et produit du CO^2, l'H^2 de cette eau se porte sur l'amide mercurique HgN^2H^4, forme N^2H^6, qui se combine à une portion d'acide acétique, l'acétate ammonique formé se volatilise par l'évaporation, mais Hg de l'amide mercurique se porte sur le Cl^2Hg, s'y combine à l'état naissant, et le Cl^2Hg^2 se dépose.

Une autre portion de chlorure amidomercurique se combine directement à l'eau et à l'acide acétique, à la manière d'une base faible qui laisse, par l'évaporation, dégager la plus grande partie de son acide acétique, car il n'en retient que 3 pour 100.

Chlorure amidomercurique, sulfate de quinine et acide sulfurique.

Ayant mêlé, par mégarde, du précipité blanc avec du sulfate de quinine, je voulus les séparer sans employer l'alcool, et je délayai le mélange dans de l'eau distillée; j'ajoutai un petit excès d'acide sulfurique étendu, une grande partie se dissolvit. Croyant avoir du bisulfate quinique en dissolution, je filtrai et j'essayai la liqueur afin d'y constater l'absence du mercure; je vis avec surprise qu'elle contenait une quantité assez notable de ce métal, je jugeai dès lors que j'avais affaire à un sel double, et résolus de poursuivre cette recherche, qui fut le point de départ de ce travail.

J'évaporai donc la dissolution et obtins un sel à cristallisation confuse, que je repris par l'alcool à 85 degrés.

Celui-ci en dissolvit la plus grande partie; la solution alcoolique, filtrée et évaporée, laissa un sel à cristallisation confuse qui renfermait toujours une notable quantité de mercure, et dont je fis l'analyse quantitative. Les résultats que j'obtins se rapprochent beaucoup de la formule suivante :

$$12\,SO^3 + 6\,\text{quinine} + 2\,SO^3 + HgON^2H^6O + Cl^2Hg,$$

ou 12 équivalents de bisulfate quinique + 1 équivalent de sulfate de chlorure amidomercurique + 2 équival. d'eau.

Ce sel double a une saveur amère métallique, se dissout assez difficilement dans l'eau, plus facilement dans l'alcool, et laisse cristalliser le sulfate de quinine pur lorsqu'on sépare le mercure au moyen de l'hydrogène sulfuré.

RECHERCHES SUR LA CHALEUR LATENTE DE FUSION;

PAR M. C.-C. PERSON,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

TROISIÈME PARTIE (1).

Je me propose ici, 1° de soumettre à de nouvelles vérifications la formule que j'ai donnée pour calculer la chaleur latente de fusion des substances non métalliques; 2° de présenter des conclusions générales; 3° de faire connaître une disposition du calorimètre qui annule la chaleur perdue ou reçue pendant les expériences.

XXI. — *Chlorure de calcium*, CaCl, 6HO.

Le chlorure de calcium cristallisé se prête bien à la vérification, parce qu'il fond à une température peu élevée

(1) *Voyez* la première et la deuxième partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 295, et tome XXIV, page 129.

(28°,5), et qu'on peut mesurer facilement sa chaleur spécifique, tant à l'état solide qu'à l'état liquide.

Je me procure ce sel en faisant cristalliser une dissolution qui bout à 120 degrés; l'eau mère est décantée, et les cristaux sont enfermés dans un flacon à l'émeri où ils achèvent de s'égoutter sans pouvoir absorber d'humidité. On les fait fondre ensuite au bain-marie dans un flacon fermé, et l'on verse le sel dans une bouteille de cuivre gratté où l'on introduit un thermomètre : c'est la même disposition que pour la glace, le soufre et le phosphore. Il faut noter qu'en se solidifiant le chlorure calcique comprime un peu le réservoir du thermomètre, de sorte que le zéro s'élève de 0°,1 environ.

Voici le tableau de neuf expériences qui font connaître la chaleur spécifique du sel à l'état solide et à l'état liquide, ainsi que sa chaleur latente de fusion :

Chaleur prise ou donnée par 1 gramme de chlorure calcique entre t et t' degrés.

NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	a	m	t	t'	μ	A
I.	1050	5,154	3,366	8	212,3	−21,1	3,3	4,8	8,330
II.	1030	4,660	2,812	− 3,4	212,3	−21,1	2,7	4,8	8,268
III.	1050	2,758	1,146	6,6	212,2	−21,2	1,1	2,3	7,766
IV.	1102	2,160	7,622	− 526	99,3	99,0	9,9	4,6	85,75
V.	1102	1,285	9,514	− 400	107,8	99,3	9,6	1,6	86,50
VI.	1102	1,421	7,729	− 97	107,6	59,3	7,8	1,6	64,73
VII.	1102	2,905	7,862	4,7	107,6	33,5	7,8	1,6	50,30
VIII.	1100	4,276	9,175	11,3	106,4	33,7	9,3	1,6	50,18
IX.	1100	3,571	10,703	46	154,5	34,1	10,7	1,9	50,19

J'ai pris la chaleur spécifique au-dessous de zéro, afin de m'éloigner, autant que possible, du point de fusion, et d'avoir le sel à l'état véritablement solide. Les trois premières expériences donnent, pour cette chaleur spécifique, 0,341, 0,347 et 0,348, dont la moyenne est 0,345 = C.

Les expériences IV et V donnent $86^{cal},06$ et $86^{cal},54$, entre 99 et 9 degrés : moyenne, 86,30.

VII et VIII donnent 49,99 et 50,17, entre 33°,5 et 9 degrés : moyenne, 50,08.

Il résulte de là que la chaleur spécifique à l'état liquide entre 99 et 33°,5 est 0,552. L'expérience VI donne 0,5601, entre 59°,3 et 33°,5 : la moyenne est 0,555 = C.

VII et VIII donnent 40,58 pour la chaleur latente de fusion ; IX donne 40,94 : la moyenne des trois expériences est 40,70 = l.

Maintenant, par la formule, on a

$$(160 + t)(C - c) = 39,58;$$

la différence n'est pas de $\frac{1}{30}$; et elle peut s'expliquer par un peu d'eau qu'aurait bien pu retenir un sel aussi déliquescent. Cette eau augmente C et c, mais l'accroissement de c est plus grand, parce qu'il y a fusion et solidification partielles lors de la mesure de la chaleur spécifique à l'état solide, une dissolution saturée à 0 degré laissant déposer des cristaux à quelques degrés au-dessous. Quoi qu'il en soit, la différence est très-petite entre le nombre donné par l'expérience et le nombre donné par la formule.

La formule peut se traduire en un raisonnement très-simple qu'il est bon de faire ici. Les expériences sur l'eau, le soufre, l'azotate de potasse, etc., conduisent à placer le zéro absolu à 160 degrés au-dessous du zéro ordinaire sur l'échelle des capacités égales. Nous venons de voir que la capacité du chlorure calcique à l'état solide était 0,345 ; donc 1 gr. de ce sel, à 28°,5, doit contenir $188,5 \times 0^{cal},345 = 65$ calories. La chaleur contenue à l'état liquide se calculant de même, 1 gramme de sel liquide, à 28°,5, doit contenir $188,5 \times 0^{cal},555 = 104^{cal},6$; c'est 39,6 de plus qu'à l'état solide ; il doit donc se dégager $39^{cal},6$ lors du passage de l'état liquide à l'état solide. L'expérience donnant 40,7, on voit que la différence est fort petite.

XXII. — *Phosphate de soude* $(NaO)^2$, HO, PO^5, 24 HO).

Ce sel vérifie parfaitement la formule, car celle-ci donne $l=66,4$, tandis que l'expérience donne $l=66,8$: la différence est tout à fait insignifiante relativement à des quantités aussi considérables.

Pour répéter le raisonnement, qui est l'interprétation physique de la formule, nous dirons : la chaleur spécifique du sel à l'état solide étant 0,4077, 1 gramme contient 80 calories à 36 degrés, qui est le point de fusion. Dans le même poids de sel à l'état liquide, il y a $136^{cal},4$, car la chaleur spécifique à l'état liquide est 0,7467 ; donc le sel, en se solidifiant, doit abandonner $66^{cal},4$: ce qui s'accorde sensiblement avec l'expérience, puisqu'elle donne 66,8.

Mais je n'ai pas trouvé du premier coup cet accord remarquable entre la formule et l'expérience ; le sel, d'abord, m'a présenté de singulières anomalies.

Chaleur spécifique à l'état solide. — Le point de fusion étant peu élevé, j'ai pris la chaleur spécifique au-dessous de zéro, afin d'avoir la solidité parfaite. Des cristaux bien secs, mais qui n'étaient nullement effleuris, ont été renfermés dans un flacon fermé à l'émeri qu'on a maintenu dans de l'eau à 80 degrés, jusqu'à ce que tout le sel fût fondu : il est nécessaire pour cela d'agiter de temps en temps. Le sel fondu est parfaitement liquide ; il ressemble à de l'eau. Quand on le laisse refroidir tranquillement, il descend bien au-dessous de son point de solidification, à 20 degrés par exemple ; mais pour peu qu'on agite, le thermomètre remonte, et se fixe à 36°,4 pendant tout le temps de la solidification, ce qui est fort long. On a là un moyen facile de maintenir une température fixe.

Des bouteilles cylindriques en cuivre gratté, avec un thermomètre dans l'axe, ont été remplies de sel fondu, puis amenées à — 21 degrés dans l'appareil réfrigérant que j'ai

décrit. J'ai obtenu, de cette manière, des résultats qui ne s'accordaient nullement avec la loi dont je poursuis la vérification. La chaleur spécifique paraissait énorme, presque aussi grande qu'à l'état liquide; en outre, elle n'était pas constante.

Alors j'ai rempli les bouteilles sans fondre le sel, simplement avec les cristaux secs et non effleuris qui ont été tassés autant que possible. Voici le tableau de six expériences faites par les deux procédés :

Chaleur spécifique du phosphate de soude à l'état solide.

M	T	T'	*a*	*m*	*t*	*t'*	*μ*	*c*	ÉTAT DU SEL.
1052	5,532	2,262	250	203,4	—20,6	2,2	4,2	0,776	Sel fondu.
1052	5,253	1,911	65	203,4	—21,0	1,8	4,2	0,752	*Id.*
1052	4,590	2,298	— 87	196,3	—21,1	1,6	2,2	0,676	*Id.*
1050	4,935	3,371	— 26	152,1	—21,2	3,3	4	0,407	Sel cristallisé
1050	2,796	1,427	— 5	152,1	—21,1	1,3	2	0,407	*Id.*
1050	5,004	3,521	11	152,1	—21,0	3,4	2	0,409	*Id.*

On voit qu'il y a une énorme différence entre le sel fondu et le sel cristallisé. Dans les deux premières expériences, une petite quantité d'eau s'était séparée, comme cela arrive toujours quand on fond les cristaux même très-secs. Dans la troisième expérience, on a enlevé cette eau ou plutôt cette dissolution, qui pesait 7 grammes. La valeur de *c* est devenue alors beaucoup plus petite; ce qui se conçoit sans peine, car l'eau gelant dans l'appareil réfrigérant, et dégelant dans le calorimètre, enlevait à ce dernier une grande quantité de chaleur. D'après la solubilité du sel, il devait y avoir $\frac{1}{2}$ gramme de sel dans les 7 grammes de dissolution; et en effet, en partant de là, les deux premières valeurs de *c* se réduisent sensiblement à la troisième. Ainsi on trouve que le phosphate de soude fondu, et ayant perdu à peu près 1 atome d'eau, a une chaleur spécifique égale à 0,67, tan-

dis que, pour le sel cristallisé, c'est à 0,410 tout au plus. Nous verrons tout à l'heure que cette anomalie rentre dans un cas connu.

Les trois dernières expériences donnent en moyenne $c = 0,4077$ pour la chaleur spécifique du phosphate de soude cristallisé. M. Regnault a trouvé 0,22833 pour la chaleur spécifique du phosphate de soude anhydre (pyrophosphate); celle de la glace étant 0,504, on a 0,4014 pour la chaleur spécifique calculée du sel cristallisé. Ce nombre diffère peu de celui que vient de donner l'expérience.

On voit d'après cela que l'eau solide qui forme plus de la moitié du poids du sel (les 626 millièmes) a la même chaleur spécifique que la glace; nous verrons qu'elle a aussi la même chaleur latente de fusion.

Chaleur spécifique du sel liquide. — Voici le tableau de huit expériences sur la chaleur que le sel abandonne en partant des températures de 80 à 40 degrés, où il est liquide, pour descendre à une température de 8 à 10 degrés, où il est solide.

Chaleur abandonnée par 1 gramme de phosphate de soude entre t et t' degrés.

NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	a	m	t	t'	μ	A	ÉTAT DU SEL.
I.	1100	2,625	11,907	767	103,00	79,9	11,9	1,6	105,51	Sel fondu.
II.	1100	1,231	8,047	— 60	102,95	40,5	8,2	1,6	72,91	*Id.*
III.	1100	1,052	10,541	—131	102,85	80,3	10,7	1,6	101,68	*Id.*
IV.	1100	0,985	7,236	57	102,75	42,8	7,3	1,6	65,81	*Id.*
V.	1100	1,505	7,889	—279	91,36	39,2	8,0	11,33	76,11	Sel cristallisé
VI.	1100	0,950	9,707	—797	91,29	79,6	9,8	11,33	105,58	*Id.*
VII.	1100	1,211	10,751	— 38	91,22	80,75	10,85	11,33	106,77	*Id.*
VIII.	1100	0,929	7,545	— 32	91,15	40,1	7,6	11,33	76,13	*Id.*

Dans les quatre premières expériences, on employait des cristaux qu'on faisait fondre dans un vase fermé à l'émeri, puis on versait le sel fondu dans la bouteille de laiton; les

anomalies sont énormes. Nous savons que, dans ce cas, il se sépare au moins 1 atome d'eau lors de la solidification; on peut tenir compte de cette eau qui ne change pas d'état; c'est à peu près 3 grammes qu'il faut ajouter à μ, et $0^{gr},3$ qu'il faut retrancher de m. Mais cela diminue encore les valeurs de A, et surtout cela n'efface pas les anomalies.

J'ai conclu de ces expériences et de celles faites sur le sel solide, que les cristaux, lorsqu'ils ont été fondus, ne reprenaient pas, en se solidifiant, leur constitution primitive. L'énorme chaleur spécifique que nous avons trouvée prouve une constitution nouvelle; de plus, nous voyons ici que cette constitution n'est pas constante, car, pour y parvenir, le sel n'abandonne pas toujours la même quantité de chaleur; c'est 73 calories dans un cas, 65 dans un autre, et, en définitive, une quantité toujours moindre que quand le sel cristallise, comme cela a eu lieu dans les quatre dernières expériences.

Mais un point important, c'est que la nouvelle constitution n'est pas stable; de sorte que l'anomalie actuelle est analogue à celle que nous avons observée dans les alliages après leur solidification (1). Il se fait dans le sel un travail lent; le volume augmente, le thermomètre n'est plus serré, la bouteille de laiton se déchire le long des soudures. Cette dilatation est plus marquée lorsque le refroidissement a été brusque; ainsi une ampoule de verre hermétiquement fermée se casse du jour au lendemain par la dilatation du sel, si on l'a plongée dans un mélange réfrigérant; elle ne se casse pas si le refroidissement s'est fait avec lenteur.

On évite toutes ces anomalies en s'arrangeant pour que le sel cristallise; et il suffit pour cela qu'il y ait un petit excès d'eau. J'ai donc repris la première expérience en ajoutant au sel environ 0,1 de son poids d'eau, soit $9^{gr},3$ d'eau contre $92^{gr},1$ de sel cristallisé. Cette eau dissout $0^{gr},74$ de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 148.

sel à la température de l'expérience; m alors se réduit à 91,39 et μ augmente de 9,83, quantité qui est l'équivalent en eau de la dissolution; car cette dissolution a pour chaleur spécifique à très-peu près 0,98, moyenne des chaleurs spécifiques de l'eau et du sel à l'état liquide. C'est ainsi qu'ont été faites et calculées les quatre dernières expériences; elles donnent, comme on voit, des résultats constants et s'accordent très-bien entre elles; car, en les ramenant aux mêmes limites, on a 76,72 et 75,87 entre 40 et 8 degrés, puis 106,72 et 107,51 entre 80 et 8 degrés; les différences ne forment guère qu'un centième de la valeur à mesurer.

En prenant les moyennes, on a 0,770 pour la chaleur spécifique de la dissolution entre 80 et 40 degrés, de sorte que si l'on désigne par C la chaleur spécifique du sel fondu sans addition d'eau, il vient à très-peu près

$$0,770 = \frac{92,1 \times C + 9,3}{101,4},$$

d'où

$$C = 0,7467.$$

Chaleur latente de fusion. — Quant à la chaleur latente de fusion du phosphate cristallisé, il est facile de la tirer des expériences n^{os} V et VIII; elles nous apprennent que quand une dissolution de $92^{gr},1$ de sel dans $9^{gr},3$ d'eau descend de 40 à 8 degrés, il se dégage $7736^{cal},5$; là-dessus 10 grammes d'une dissolution dont la chaleur spécifique est 0,98 en fournissent 313,6; restent donc $7422^{cal},9$ données par le sel seul, de sorte qu'on a

$$l + C(40 - \tau) + c(\tau - 8) = \frac{7422,9}{91,4},$$

d'où

$$l = 66,80.$$

Ainsi la chaleur latente de fusion de 1 gramme de phosphate de soude cristallisé est $66^{cal},8$.

J'ai constaté que le point fixe pendant la cristallisation du sel était 36°,1. C'est ici la valeur de τ.

La formule donne

$$l = (160 + \tau)(C - c) = 191,1\,(0,7497 - 0,4077) = 66,48.$$

Puisqu'il a fallu ajouter un peu d'eau au phosphate de soude pour qu'il reprenne la constitution cristalline en se solidifiant, on pourrait penser que la même addition est nécessaire pour le chlorure de calcium ; mais déjà le tableau de la page 251 montre que ce sel n'offre pas les anomalies que nous avons trouvées pour le phosphate ; de plus, une expérience faite en ajoutant un peu d'eau ne m'a donné qu'une légère différence sur la valeur de l. Il est bon de remarquer qu'il y en a, au contraire, une très-grande dès qu'on retranche un peu d'eau ; l alors augmente considérablement, et en même temps le chlorure calcique acquiert une solidité extraordinaire ; ce qui s'accorde avec le fait observé pour les métaux, que la chaleur spécifique augmente avec la ténacité.

Nous avons vu que la chaleur spécifique du phosphate de soude cristallisé était à très-peu près la moyenne des chaleurs spécifiques du paraphosphate et de la glace. D'après cela, il est naturel d'admettre que la chaleur spécifique du phosphate fondu est aussi la moyenne des chaleurs spécifiques de l'eau et du paraphosphate à l'état liquide, ce qui donne $0,3211 = C$, pour la chaleur spécifique de celui-ci. M. Regnault a trouvé $0,2283 = c$ pour la chaleur spécifique à l'état solide ; par suite la formule

$$(160 + t)(C - c) = l$$

donne 18,09 pour la chaleur latente de fusion à 36 degrés ; ce qui fait 6,8 par gramme de sel cristallisé. Maintenant la même formule appliquée à l'eau donne 97,1 pour la chaleur de fusion à 36 degrés ; ce qui fait 60,8 par gramme de sel cristallisé. Réunissant ces deux quantités, on a 67,6 pour la chaleur de fusion du phosphate de soude. Or, comme

l'expérience a donné 66,8, on voit que la chaleur latente de fusion du phosphate de soude se calcule à très-peu près en la considérant comme la somme des chaleurs de fusion de l'eau et du sel anhydre, qui entrent dans sa composition.

L'espèce de glace que contient le phosphate de soude a le double avantage de se conserver jusqu'à 36 degrés sans fondre, et de faire disparaître, en fondant, une plus grande quantité de chaleur que la glace ordinaire. Cette manière de considérer l'eau de cristallisation explique le froid qu'on produit en dissolvant le phosphate ou le sulfate de soude dans l'acide sulfurique étendu, ou dans l'acide chlorhydrique; c'est à peu près comme si l'on traitait de la glace par ces mêmes acides; le sel proprement dit nuit peut-être plus qu'il ne sert au résultat. En poursuivant l'analogie, j'ai pensé qu'on produirait un froid très-grand en mêlant le phosphate de soude avec ce chlorure de calcium, comme quand on mêle de la glace avec le chlorure. Et en effet, ayant mêlé 100 grammes de phosphate avec 80 grammes de chlorure, j'ai vu le mélange descendre à 29 degrés au-dessous de zéro; les sels étaient d'abord à 10 degrés au-dessus; en les prenant à + 20 degrés, j'ai de même atteint — 29 degrés; seulement cette température a persisté moins longtemps. Pour descendre là, il faut que les sels soient en poudre fine et avec toute leur eau de cristallisation; on les verse dans un double vase de fer-blanc comprenant un coussin d'air qui empêche le réchauffement, et on agite avec une baguette de fer jusqu'à ce que le mélange prenne la consistance d'une bouillie. Le sulfate de soude donne un refroidissement un peu moindre que le phosphate. On sait qu'en dissolvant ces sels dans les acides, on ne descend qu'à — 17 degrés.

XXIII. — *Nitrate double de soude et de potasse.*

Voici maintenant une vérification sur une substance qui ne contient pas d'eau et dont le point de fusion est assez

élevé. En mêlant le nitrate de potasse et le nitrate de soude en différentes proportions, j'ai trouvé qu'avec 1 atome de chaque sel, on avait un point de fusion bien net à 222 degrés du thermomètre à mercure, ce qui répond à 219°,8 du thermomètre à air. Avec d'autres proportions, on a une fusion pâteuse et pas de point fixe.

Comme les points de fusion des deux sels sont 333°,5 pour le nitrate de potasse, et 305°,8 pour le nitrate de soude, on voit que l'abaissement du point de fusion est de 113°,7 pour le premier sel, et de 86 degrés pour le second; ce qui, d'après la théorie, doit entraîner une diminution considérable dans la chaleur latente de fusion. Il y a donc ici une double vérification à faire: 1° le sel double considéré indépendamment de sa composition satisfait-il à la formule

$$(160 + t)\delta = l?$$

2° chacun des deux sels, en fondant à une température plus basse que quand il est isolé, subit-il dans sa chaleur latente de fusion la réduction qu'assigne cette même formule?

Je remarquerai que quand j'ai publié la première partie de ce travail, M. Regnault n'avait pas encore fait connaître les résultats définitifs de la comparaison du thermomètre à air et à mercure. Il s'ensuit qu'il y a quelques changements à faire sur les points de fusion des deux sels, et en général sur ce qui regarde les hautes températures. Ces changements sont faits ici.

Voici maintenant le tableau de sept expériences qui donnent le moyen de résoudre les deux questions posées tout à l'heure.

Chaleur spécifique du nitrate double de potasse et de soude à l'état solide et à l'état liquide ; chaleur latente de fusion.

NUMÉRO de l'expér.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
M......	1190	1150	1150	1030	1030	1028	1020
T.......	4,260	5,234	2,433	13,401	11,648	7,306	2,425
T'......	6,267	7,393	6,584	22,344	20,037	17,621	11,619
a........	10	— 323	— 244	— 3500	— 2274	— 4236	— 3425
m.......	197,9	197,9	197,9	91,64	104,1	98	120,1
t mercure	49	59,6	99	345,8	235,4	361	233,3
t air....	....	....	....	337,1	231,1	350,4	231,1
t'.......	6,4	7,6	6,7	24	22	19,4	13,4
μ......	5,1	5,1	5,1	1,17	1,72	2,09	1,81
A.......	....	....	....	136,73	101,14	144,36	183,33
c........	0,2349	0,2357	0,2494	"	"	"	"
C.......	....	....	....	0,347	......	0,357	"
l.......	....	....	....	....	51	....	51,87

Les deux premières expériences s'accordent très-bien ; elles donnent la chaleur spécifique à l'état solide au-dessous de 60 degrés ; c'est en moyenne $0,235 = c$. L'expérience n° III, faite à partir de 99 degrés, donne une valeur sensiblement plus forte, non pas parce que l'on se rapproche du point de fusion, mais parce que, vers 76 degrés, le sel éprouve un changement de constitution analogue à celui que nous avons remarqué dans les alliages ; il faut donc mettre cette valeur de côté. Quant à la chaleur spécifique à l'état liquide C, elle est donnée par les expériences conjuguées n°s IV, V, VI et VII ; la moyenne est 0,352 entre 340 et 230 degrés. Ayant les valeurs de C et de c, ainsi que le point de fusion $t = 220$, on peut calculer la chaleur latente de fusion par la formule, et on trouve

$$(160 + t)(C - c) = 44,5.$$

L'expérience donne en moyenne 51,4 ; ce qui fait une différence assez considérable.

Mais l'expérience est en erreur, parce qu'outre la chaleur latente de fusion, elle donne la chaleur latente qui se

dégage par le changement de constitution dont nous parlions tout à l'heure. En suivant le refroidissement du sel double, on voit le thermomètre s'arrêter vers 76 degrés. 10 grammes de sel dans une ampoule de verre mettent cent quatre-vingt-trois secondes à descendre de 76 à 74 degrés, et ils n'en mettent ensuite que trente à descendre de 70 à 68 degrés. On retrouve donc là le phénomène observé dans les alliages. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, page 148.) Mesurant de même par la méthode du refroidissement la chaleur qui se dégage, j'ai trouvé à très-peu près 7 calories par gramme. Il est clair que cette chaleur latente, due à un changement qui s'opère à 140 degrés au-dessous du point de fusion, ne doit pas être confondue avec la chaleur latente de fusion; la retranchant donc des $51^{cal},4$, qui comprennent les deux chaleurs latentes, il reste à très-peu près le chiffre 44,5 donné par la formule.

Ainsi le nitrate double de potasse et de soude, considéré indépendamment de sa composition, suit la loi qui règle la chaleur latente de fusion quand on a soin de ne pas compter comme chaleur de fusion celle qui se dégage bien au-dessous du point de fusion, lorsque la solidification est depuis longtemps terminée.

Considérons maintenant chacun des sels séparément. Pour le nitrate de soude, on a

$$c = 0,2782, \quad C = 0,4225, \quad l = 64,87$$

par expérience, quand la fusion se fait à 305°,8; si elle se fait à 219°,8, on doit avoir en moins dans la chaleur latente

$$86\,(C - c) = 12,61.$$

ce qui réduit l à 52,26 par gramme, soit 23,88 pour la quantité de nitrate de soude entrant dans 1 gramme de sel double.

Pour le nitrate de potasse, on a

$$c = 0,2387, \quad C = 0,3350, \quad l = 48,9$$

quand la fusion se fait à 333°,5 ; si elle se fait à 219°,8, on doit avoir en moins dans la chaleur latente

$$113,7\,(C - c) = 10^{cal},95,$$

ce qui réduit l à 38 calories par gramme, soit 20,62 pour la quantité de nitrate de potasse entrant dans 1 gramme de sel double.

Ajoutant ces deux quantités, il vient, d'après la théorie, 44,5 pour la chaleur latente du sel double ; or l'expérience donne sensiblement le même chiffre. Ainsi chacun des deux sels, quand il se fond à une température plus basse que quand il est isolé, subit dans sa chaleur latente la réduction qu'assigne la formule.

XXIV. — *Cire d'abeilles.* — Sperma ceti. — *Corps gras en général.*

Chaleur abandonnée par 1 gramme de cire entre t et t' degrés.

NUMÉRO de l'expér.	M	T	T'	a	m	t	t'	μ	A
I.	1100	5,280	10,234	182	62,1	99,7	10,4	1,4	82,79
II.	1100	6,492	10,481	233	62,1	65,45	10,55	1,4	65,67
III.	1001	4,765	11,357	1203	160,5	57,8	11,6	5,2	47,24
IV.	1001	4,258	7,599	421	160,5	42,2	7,8	5,2	22,35
V.	1001	4,225	5,752	222	160,1	26,3	5,9	5,2	10,28
VI.	1050	4,185	2,762	20	139,1	— 21	2,7	4,2	10,16

La cire employée était la cire jaune du commerce ; j'ai trouvé son point de fusion à 61°,8.

Il résulte du tableau que la chaleur spécifique de la cire à l'état liquide entre 100 et 65 degrés est $\frac{17,06}{34,15} = 0,499$; d'autres expériences, qui ne sont pas ici rapportées, ont confirmé cette valeur. Quant à la chaleur spécifique à l'état solide, elle paraît énorme ; c'est 1,72 entre 58 et 42 degrés ; 0,82 entre 42 et 26 degrés ; 0,504 entre 26 et 6 degrés ; enfin 0,4287 entre 3 et — 21 degrés. Ces modifications dans

la chaleur spécifique sont évidemment liées à la mollesse de la cire. Ici, de même que dans les substances précédemment étudiées, nous devons considérer comme chaleur latente de fusion tout ce qui dépasse la chaleur spécifique à l'état véritablement solide, état dont un des principaux caractères est une chaleur spécifique à très-peu près constante; si nous supposons que la cire ait atteint cet état à la température de 3 degrés, nous trouvons $42^{cal},3$ pour la chaleur latente d'après l'expérience, et seulement 15,6 d'après la formule.

On pourrait dire que la cire à 3 degrés n'a pas encore atteint l'état véritablement solide; si, par exemple, sa chaleur spécifique, continuant à diminuer, se réduisait à 0,27, ce qui aurait peut-être lieu vers — 80 degrés, d'après la marche des valeurs trouvées, alors il y aurait accord entre la formule et l'expérience.

Mais je crois plutôt que la cire, les huiles et les corps gras en général n'ont pas d'état véritablement solide où leur chaleur spécifique soit constante, et qu'ils descendent depuis le point où la liquidité est complète jusqu'aux températures les plus basses, en changeant graduellement de consistance et de capacité. Leur composition atomique très-complexe expliquerait cette marche jusqu'à un certain point.

Le *sperma ceti,* malgré sa texture cristalline, se comporte comme la cire; j'ai trouvé son point de fusion à $42^{\circ},7$.

Chaleur abandonnée par 1 *gramme de* sperma ceti *entre t et t′ degrés.*

NUMÉRO de l'expér.	M	T	T′	*a*	*m*	*t*	*t′*	*μ*	A
I.	1100	4,209	9,549	221	60,9	99,8	9,6	1,4	90,75
II.	1100	5,431	8,891	— 3	60,9	44,5	9,0	1,4	61,72
III.	1050	4,496	3,342	— 3	119,2	—20,8	3,3	4,2	9,29

Il résulte de ces expériences : 1° que la chaleur spécifique à l'état liquide entre 100 et 44 degrés est 0,5292 ; 2° qu'à l'état solide, entre — 21 et 3 degrés, c'est 0,3855 ; 3° que la chaleur latente de fusion est 47,8, en supposant qu'à partir de 3 degrés, la chaleur spécifique ne diminue plus ; la formule alors donnerait seulement 29,2 ; mais en réalité l'expérience et la formule restent ici également incertaines.

En général, la chaleur latente de fusion est répartie sur une certaine longueur de l'échelle thermométrique. Cette longueur se réduit sensiblement à un point pour l'eau, pour les métaux ; mais pour le phosphore, le soufre, les sels, cette longueur est déjà très-considérable ; la marche du thermomètre pendant le refroidissement le montre bien. Enfin, pour les corps gras et les corps très-riches en carbone, comme l'alcool, l'essence de térébenthine, etc., il paraît que la chaleur latente de fusion est répartie sur presque toute la longueur de l'échelle, on ne peut plus la séparer de la chaleur spécifique. La confusion est telle pour quelques substances, comme le beurre et les huiles, qu'il n'y a pas de point véritablement fixe pendant l'espèce de solidification qu'on observe ; il n'y a qu'un ralentissement dans la marche du thermomètre.

XXV. — *Conclusions. — Formule générale. — Son sens physique.*

En résumé de ces recherches sur la chaleur latente de fusion, nous conclurons :

D'abord que, pour certaines substances, telles que les corps gras, les liquides inflammables, etc., la chaleur latente de fusion est confondue avec la chaleur spécifique dans une si grande longueur de l'échelle thermométrique, qu'on n'a pas encore pu en avoir une mesure exacte.

Ensuite que, pour les substances telles que les métaux, l'eau, les sels, où l'on a pu mesurer la chaleur latente de fusion, cette chaleur dépend principalement de deux choses :

1° la ténacité, c'est-à-dire de la force qui réunit les particules à l'état solide; 2° la différence des capacités pour la chaleur à l'état solide et à l'état liquide.

La formule qui mesure la chaleur de fusion doit donc comprendre en général deux termes; mais, par une circonstance heureuse, qui a beaucoup facilité sa détermination, elle se réduit sensiblement à un seul terme pour la plupart des substances étudiées. Pour les métaux, la différence des capacités à l'état solide et à l'état liquide est à peu près nulle. Ce fait, que j'avais trouvé pour l'étain, le plomb, le bismuth et leurs alliages, vient encore d'être établi pour le mercure par M. Regnault. Or, cette différence entre comme facteur dans le terme qui en dépend; ce terme est donc annulé pour les métaux. En désignant par q, q' les coefficients d'élasticité, qui sont véritablement mesure de la ténacité, par p, p' les poids spécifiques, par l, l' les chaleurs latentes de fusion, nous avons vu qu'on avait pour les métaux la proportion :

$$l : l' :: q\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right) : q'\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p'}}\right),$$

d'où l'on tire

$$l = 0,001669\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right);$$

en déterminant le coefficient numérique par le zinc recuit pour lequel on a

$$l' = 28,13, \quad q' = 9640 \quad \text{et} \quad p = 7.$$

Cette formule a été vérifiée pour le plomb, l'étain, l'alliage de d'Arcet, le cadmium et l'argent.

Dans les substances non métalliques que j'ai étudiées, la ténacité est très-petite comparativement à celle des métaux, et en négligeant le terme relatif à la ténacité, j'ai trouvé qu'on avait à très-peu près la proportion

$$l : l' :: (a + t)\delta : (a + t')\delta';$$

a désignant une constante; t, t' les points de fusion; ∂, ∂' les différences des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide.

On tire de la proportion

$$l = (160 + t)\,\delta,$$

en déterminant la constante par le moyen de l'eau pour laquelle on a

$$l = 79{,}2, \quad t = 0, \quad \delta = 0{,}496.$$

Cette formule a été vérifiée pour le chlorure de calcium, le phosphate de soude, le phosphore, le soufre, l'azotate de soude, l'azotate de potasse et le sel double résultant de leur combinaison atome à atome.

Si maintenant on prend un corps ayant à la fois une ténacité considérable et une différence notable dans les capacités à l'état solide et à l'état liquide, on devra avoir l'expression générale

$$l = (160 + t)\delta + 0{,}001669\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right).$$

La science n'a pas encore fourni les données nécessaires à la vérification de cette formule; on peut douter que le second terme s'applique à des substances non métalliques; il serait curieux de déterminer le coefficient d'élasticité de la glace pour décider la question.

Par sa grande densité, le brome se rapproche des substances métalliques; d'après les expériences de M. Pierre, la densité du brome solide est au moins $3{,}4 = p$; admettons que le coefficient d'élasticité soit à peu près le même que celui du cristal, c'est-à-dire qu'on ait $q = 4000$, les expériences de M. Regnault donnent

$$t = -7{,}3, \quad \delta = C - c = 0{,}106 - 0{,}084,$$

d'où

$$l = 16{,}5.$$

M. Regnault a trouvé $l = 16{,}2$; ce serait un accord bien remarquable si l'on était sûr de la valeur de q.

Dernièrement M. Regnault, en refroidissant comparativement la glace et le plomb dans l'acide carbonique solide, a trouvé 0,474 pour la chaleur spécifique de la glace; cela donnerait 150 au lieu de 160 pour la constante *a* dans la formule; et alors le second terme prendrait une valeur appréciable dans les substances non métalliques.

La formule qui donne la chaleur latente de fusion ne doit pas être considérée comme purement empirique. Le premier terme représente le travail nécessaire pour dissocier les molécules (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, page 268). Quant au deuxième terme, on y arrive immédiatement par les considérations suivantes qui s'appliquent aux substances dont l'attraction moléculaire est faible. Ces substances conservent l'état liquide bien au-dessous du point ordinaire de fusion; ainsi, l'eau reste liquide à 11 degrés au-dessous de zéro, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, et même jusqu'à — 15 degrés, d'après celles de M. Despretz. Dernièrement, M. Schroetter a vu le phosphore liquide à 5 degrés au-dessous de zéro, c'est-à-dire à 50 degrés au-dessous de son point de fusion. M. Faraday a vu le soufre liquide à la température ordinaire ou à 100 degrés au-dessous de son point de fusion. En général, l'état liquide persiste d'autant plus longtemps, qu'on évite plus soigneusement l'influence des attractions moléculaires, et il est naturel d'admettre par induction que si ces attractions étaient annulées, par exemple au moyen de l'isolement des molécules, la constitution qui caractérise l'état liquide persisterait jusqu'aux températures les plus basses.

D'après cela, si l'on représente par C la chaleur spécifique à l'état liquide, par t la température de fusion, par x la distance du zéro ordinaire au zéro absolu sur l'échelle des capacités constantes, $(x + t)$ C représentera la chaleur contenue dans l'unité de poids d'un liquide à la température de la fusion. A l'état solide et à la même température,

c'est à très-peu près $(x+t)\,c$, en désignant par c la chaleur spécifique à l'état solide, et mettant de côté ce qui appartient à la chaleur latente de fusion.

Maintenant cette chaleur latente de fusion l est tout simplement la différence de ces deux quantités ; il vient donc

$$l = (x+t)(C-c),$$

formule qui se réduit à

$$l = (160+t)\,\delta$$

quand on détermine x par une des substances indiquées. Et il faut bien remarquer que, conformément à l'idée qui fait la base du raisonnement précédent, on retombe toujours à très-peu près sur une même valeur pour x, quelle que soit celle des substances indiquées que l'on considère.

Voici en définitive comment on peut concevoir la signification des deux termes dont se compose l'expression générale. Il paraît qu'il y a deux parties dans la chaleur latente de fusion ; l'une est employée à séparer les molécules et à leur donner l'espèce de liquidité que nous voyons dans les métaux. La quantité de chaleur nécessaire à ce travail dépend surtout de la ténacité, c'est-à-dire de l'adhérence des molécules. Le coefficient d'élasticité la fait connaître avec une grande approximation, ainsi que nous l'avons vu. Pour les métaux, la chaleur de fusion se réduit à cette première partie.

La seconde partie est employée à modifier, ou même à subdiviser les molécules que la première partie a séparées ; la capacité de la substance pour la chaleur est alors notablement augmentée, quelquefois du simple au double, comme on le voit pour l'eau. La dépense de chaleur paraît proportionnelle à ce changement, c'est-à-dire à la différence $C-c$; la formule

$$(160+t)(C-c)$$

le montre, et fait voir en outre que la dépense augmente avec la température t où la fusion s'effectue.

XXVI. — *Calorimètre où la perte de chaleur est annulée.*

Les diverses enveloppes dont on entoure un calorimètre diminuent la perte de chaleur, mais c'est seulement quand elles se sont échauffées aux dépens du calorimètre lui-même. Il est difficile d'évaluer la chaleur ainsi enlevée au commencement des diverses expériences, et si en somme les enveloppes diminuent la perte de chaleur, elles introduisent plus d'incertitude dans sa mesure. Voilà pourquoi j'ai préféré d'abord opérer avec un calorimètre nu; mais depuis j'ai employé un moyen très-simple de rendre la perte sensiblement nulle. Il est clair que le problème serait résolu si l'on maintenait autour du calorimètre une enceinte qui fût toujours à la même température que lui.

L'enceinte dont je me sers est formée par un vase de fer-blanc B à double paroi que j'appelle l'*enveloppe* (voyez *Pl. II*). L'intervalle des deux parois est rempli d'eau qu'on porte à la température voulue à l'aide d'un vase extérieur A à moitié plein d'eau chaude, et qui peut monter ou descendre de manière à baigner plus ou moins complétement l'enveloppe. Le calorimètre est porté par son bord sur le bord même de l'enveloppe qui fait saillie en dedans; il y a un coussin d'air d'environ 2 centimètres autour du calorimètre. J'avais d'abord fait souder les bords, et on faisait le vide autour du calorimètre; mais j'ai renoncé à cette disposition pour plusieurs raisons. La figure donne une idée suffisante du mécanisme; on reconnaît là le pied de l'eudiomètre de M. Regnault.

Un thermomètre différentiel à air D, dont les degrés ont 60 millimètres, plonge un de ses réservoirs dans l'eau du calorimètre, l'autre dans l'eau de l'enveloppe; ces réservoirs ont toute la hauteur du liquide où ils plongent. En

outre, les liquides sont continuellement agités par un mouvement d'horlogerie.

Avec la manivelle qui règle la hauteur du vase extérieur, il est facile de maintenir au zéro l'index du thermomètre différentiel après les premiers instants de l'expérience.

Cependant, comme l'enceinte n'est pas rigoureusement complète, il faut qu'elle soit à une température un peu plus élevée que le calorimètre, pour compenser la perte qui se fait par le couvercle. Ce n'est donc pas au zéro qu'on doit maintenir l'index, mais à une petite distance, qui dépend de la différence entre la température ambiante et celle du calorimètre. La position que doit avoir l'index est déterminée par des expériences préalables qui consistent à maintenir rigoureusement fixe la température du calorimètre où l'on a versé de l'eau chaude; le thermomètre T permet de s'assurer que la température ne varie pas d'un demi-centième de degré pendant des heures entières, quoiqu'il y ait un excès de 8 à 10 degrés sur la température ambiante. J'ai reconnu ainsi, par exemple, que pour un excès de 5 degrés l'index devait être à 1 degré, les agitateurs fonctionnant toujours. Pendant les expériences, la position de l'index se règle d'après un second thermomètre différentiel *d* qui donne immédiatement la différence avec la température ambiante. Il a un réservoir dans le calorimètre, l'autre *r* est dans l'air ambiant, ou plutôt dans un petit vase contenant de l'eau à la température de l'appartement, afin d'éviter les variations accidentelles.

Ce que nous disons de la chaleur perdue par le calorimètre s'applique à la chaleur qu'il pourrait recevoir, avec cette différence, que pour compenser la chaleur reçue par le couvercle l'indication en D n'est plus $\frac{1}{5}$, mais seulement $\frac{1}{8}$ de celle en *d*.

En général, je remplace les deux thermomètres différentiels par un simple thermomètre à mercure plongeant

dans l'enveloppe et par une petite Table calculée d'avance pour chaque expérience, d'après la température ambiante qui ne varie pas sensiblement. Je suis avec une lunette le thermomètre T du calorimètre, et, d'après la Table, j'assigne un peu d'avance à un aide la température à laquelle il doit mettre l'enveloppe. Du reste, les températures étant notées, on peut toujours, après l'expérience, calculer la perte et le gain, tant par le couvercle que par le reste de la surface. C'est un contrôle nécessaire quand l'expérience est de nature à produire des variations brusques que l'enveloppe ne suit pas rigoureusement.

Un point essentiel pour rendre les corrections aussi petites que possibles, c'est de s'arranger ici, comme avec le calorimètre nu, pour finir les expériences avec une très-petite différence sur la température ambiante. Sachant, par exemple, que la variation du calorimètre sera d'environ 6 degrés, on le remplit d'eau à 6 degrés au-dessous de la température ambiante, ce qui est possible sans rosée quand l'appartement est un peu sec. L'enveloppe contenant de l'eau à la même température, le calorimètre avant l'expérience se réchauffe très-lentement malgré l'agitateur, de sorte que la température initiale peut être déterminée avec une grande précision. L'introduction du corps chaud produit dans les premières minutes une grande variation; ensuite il faut quelquefois une heure pour que l'équilibre s'établisse. Mais ce temps très-long importe peu, puisqu'il n'y a plus qu'une petite différence de température. Le gain de chaleur étant $\Sigma v \Delta t$, expression dans laquelle v est le gain par minute et Δt le temps nécessaire pour varier d'une même fraction de degré, on voit que les produits élémentaires $v \Delta t$ seront toujours petits; au commencement à cause de la petitesse du facteur Δt, et ensuite à cause de la petitesse du facteur v dans le reste de l'expérience.

NOUVEAU PROCÉDÉ POUR L'EXTRACTION DU SUCRE DE LA CANNE ET DE LA BETTERAVE;

PAR M. MELSENS.

Les circonstances extraordinaires où je me trouve placé me font un devoir d'extraire d'un travail plus étendu les observations les plus propres à donner une idée exacte des recherches auxquelles je me suis livré. Quel que soit le sort réservé à la marche que j'ai tenté de faire prévaloir pour le traitement des matières sucrées, j'ai la confiance qu'on trouvera exactes toutes les observations qui me sont propres et que leur connaissance donnera lieu à des réflexions utiles de la part des fabricants de sucre, et sans doute à des applications pratiques nouvelles dans les diverses opérations qu'ils ont à effectuer.

Il est bien constaté que dans la canne à sucre saine, que dans la betterave saine, il n'existe pas d'autre sucre que le sucre cristallisable. On sait qu'il est facile de l'en retirer au moyen de l'alcool faible qui le dissout, et qui l'abandonne ensuite, par l'évaporation, sous la forme de cristaux incolores et purs.

Dans les amandes amères, il existe de même une substance cristallisable, l'amygdaline, que l'alcool peut en extraire et qui se retrouve sans altération et cristallisée par l'évaporation de ce véhicule.

Mais il n'en est plus de même lorsqu'on fait intervenir l'eau à la place de l'alcool. L'amygdaline des amandes disparaît, se métamorphose, et il survient, par de nouveaux arrangements de ses éléments, des substances nouvelles, nombreuses et tout à fait différentes. Pour que l'eau agisse de la sorte, il faut qu'elle ait le contact de l'air; il faut qu'elle ait rencontré et dissous certains ferments qui se

rencontrent dans le tissu des amandes amères à côté de l'amygdaline.

Dans la canne à sucre, dans la betterave, il existe aussi de tels ferments, capables de déterminer la transformation du sucre en d'autres produits. Pour que leur action s'exerce, il faut aussi qu'ils soient mis en contact avec le sucre par le concours de l'eau, et qu'ils aient éprouvé eux-mêmes l'influence de l'air.

Tout le monde sait avec quelle rapidité le vesou de la canne à sucre s'altère dans les régions chaudes où s'en fait l'exploitation; et quoique cette altération soit moins rapide dans le jus de la betterave, elle est assez réelle pour qu'on ait cherché par tous les moyens à en rendre le traitement de plus en plus prompt, afin d'échapper à cette cause de trouble et de perte.

Pour le chimiste qui fait une analyse, le problème de l'extraction du sucre se résout donc par l'emploi de l'alcool. Il sépare ainsi le sucre des ferments; il dénature les derniers sans altérer le premier de ces corps, et il met le sucre à l'abri de toute influence destructive.

Mais s'agit-il d'une opération industrielle, il faut recourir à un véhicule à bas prix et d'un maniement facile. Or, l'alcool est d'un prix élevé, et son emploi exige des précautions infinies, si l'on veut échapper aux chances d'incendie effrayantes qu'il entraîne.

L'alcool écarté, est-il au-dessus des ressources de la chimie de trouver un liquide doué des propriétés essentielles qui le caractérisent dans le cas actuel; qui, comme lui, empêche toute fermentation de se manifester, malgré le contact de l'air? Je ne le pense pas. Je suis fort loin de croire même que le procédé auquel je me suis arrêté après bien des tâtonnements soit le meilleur, soit surtout le seul qu'on puisse mettre à profit.

Dans la cellule du tissu d'une betterave ou d'une canne, il y a du sucre dissous dans l'eau, et ce sucre s'y conserve

longtemps, comme on le sait. Si l'on pouvait faire usage de l'eau comme dissolvant sans détruire les conditions réalisées là par la nature, on retirerait donc le sucre inaltéré. Les difficultés que l'on rencontre ne tiennent donc ni au sucre, ni à l'eau, mais bien à l'air et aux ferments que son contact développe!

Ceci posé, pourrait-on écraser la canne ou râper la betterave dans le vide, extraire les jus et les porter à l'ébullition, soit pour les déféquer, soit pour les évaporer, toujours dans le vide? Si cela était possible dans la pratique en grand, le problème serait peut-être résolu.

Mais lorsqu'on sait quelle trace insaisissable d'air suffit à la naissance des ferments, on s'aperçoit bientôt que la mise en pratique d'un pareil système est inexécutable. Je ne l'ai pas tenté.

Mais il semble plus facile d'arriver au résultat en opérant dans un gaz inerte tel que l'acide carbonique; de râper les betteraves dans l'acide carbonique, de les laver avec de l'eau chargée d'acide carbonique, de les arroser sur la râpe avec de l'eau chargée de carbonate acide de chaux ou de carbonate acide de magnésie. Mes essais n'ont pas eu le succès qu'on s'en serait promis.

Les moindres traces d'air suffisent, et ces agents ne faisant que les déplacer, sans les annuler, leur efficacité est toujours incertaine.

Je citerai, seulement pour mémoire, une classe de corps à laquelle on a eu souvent recours dans le dessein de porter obstacle aux fermentations : ce sont les oxydes métalliques capables de se combiner aux ferments ou aux matières desquelles ils dérivent en produisant des composés insolubles. L'oxyde de mercure, l'oxyde de plomb sont dans ce cas. Pour une analyse de laboratoire, le sous-acétate de plomb est d'un emploi facile et certain, car il précipite tous les ferments et toutes les matières propres à les engendrer, et il laisse le sucre dissous. Mais les conséquences malheu-

18.

reuses de son emploi dans les fabriques de sucre étaient faciles à prévoir, et je sais qu'elles se sont trop bien réalisées toutes les fois qu'on en a tenté l'application, pour qu'il me soit permis de croire que le sous-acétate de plomb puisse jamais devenir la base d'un procédé d'extraction pour le sucre.

Il n'en est pas de même du tanin et de l'acide phosphorique monohydraté. Ces deux agents coagulent les ferments, précipitent les matières propres à les fournir, et purifient à froid le vesou ou le jus de la betterave d'une façon qui en rend l'application possible.

Toutefois, j'ai cru que je me rapprocherais davantage du procédé applicable au travail en grand, si je cherchais :

1°. A m'opposer à la naissance des ferments pendant l'extraction du jus, en écartant l'intervention de l'air tant que les jus sont froids;

2°. A profiter de la coagulation que la chaleur fait éprouver aux matières qui produisent ces ferments pour les éliminer comme on le pratique dans les défécations.

Dès lors, je me suis appliqué à découvrir un corps avide d'oxygène, sans action sur le sucre, sans danger pour l'homme, à bas prix, facile à produire partout ou à transporter. Trois de ces corps ont particulièrement fixé mon attention : le bioxyde d'azote, l'acide sulfureux, l'aldéhyde. Généralement cette classe remarquable de composés avides d'oxygène, qui, renfermant déjà 2 équivalents de ce corps, en absorbent un troisième avec facilité et énergie pour produire des acides, m'a paru éminemment propre à remplir l'une des conditions de la question; leur présence, empêchant l'oxygène de l'air d'intervenir, s'oppose à la production des ferments.

Des mains plus habiles que les miennes sauront sans doute donner un jour une forme pratique au bioxyde d'azote; car je ne puis pas croire qu'une substance qui détruit instantanément l'oxygène à mesure qu'il se présente, et qui

forme avec lui un acide propre à précipiter les ferments et les matières qui leur donnent naissance, ne soit pas destinée à jouer un certain rôle dans l'extraction des sucres. Dissous dans le sulfate de fer, il pourrait garantir les jus de toute altération, jusqu'à la fin de la défécation par la chaux; celle-ci accomplie, les jus ne retiendraient presque rien des réactifs employés.

L'aldéhyde ou les substances organiques qui s'en rapprochent sont trop coûteuses; je ne m'y suis donc pas arrêté.

Pendant que je m'essayais au maniement des procédés dont je viens d'esquisser l'indication très-sommaire, je me sentais toujours ramené vers l'emploi de l'acide sulfureux : son efficacité, comme obstacle à toute fermentation, est si bien constatée; son prix est si bas; sa production si facile; les agents propres à le fournir si répandus.

A la vérité, l'acide sulfureux, qui a si bien réussi dans les mains de Proust, lorsqu'il s'agissait de prévenir la fermentation du sucre de raisin, a toujours présenté, dans son application au travail des sucreries de betteraves, d'insurmontables obstacles. Je n'ignorais pas que les hommes les plus habiles en avaient tenté l'emploi, et qu'ils avaient échoué, rien de pratique n'étant resté de leurs travaux.

Si l'acide sulfureux peut être mis à profit lorsqu'il s'agit du moût de raisin, s'il en prévient si bien la fermentation, s'il en respecte complétement le sucre, c'est qu'il jouit à la fois de la propriété de s'opposer à la production des ferments et de la propriété de laisser intact le sucre de raisin, soit par lui-même, soit lorsqu'il a été converti en acide sulfurique par l'action de l'air.

Tout le monde sait que le sucre de canne, au contraire, est métamorphosé en sucre de raisin par les acides, et surtout par l'acide sulfurique. Ainsi, autant le *mutisme,* au moyen de l'acide sulfureux, s'applique avec sûreté au moût de raisin, autant il est inacceptable pour le vesou de canne ou le jus de betterave. Car, à mesure que l'air absorbé par

l'acide sulfureux le change en acide sulfurique, ce dernier, se portant sur le sucre de canne, le convertit en sucre de raisin.

En réfléchissant à cette difficulté, je me suis demandé si l'acide sulfureux, employé en présence d'une base puissante, comme la potasse, la soude ou la chaux, ne serait pas mis à l'abri de cet inconvénient. En effet, la base s'emparant de l'acide sulfurique, à mesure que celui-ci serait produit, le sucre de canne soustrait à son action pourrait rester intact. De là je fus conduit à des expériences nombreuses, faciles à reproduire, inutiles à rapporter en détail, et que je résume en quelques mots.

L'acide sulfureux dissous, ajouté à une dissolution de sucre de canne, à du vesou, à du jus de betterave, s'oppose aux fermentations, mais détruit lentement le sucre, si on laisse le tout à froid au contact de l'air; le détruit rapidement, si l'on chauffe la liqueur avec ce même contact.

Les sulfites neutres de potasse, de soude, de chaux ne s'opposent pas aux fermentations, dans les mêmes conditions, si ces liqueurs sont neutres; mais respectent le sucre de canne tant à chaud qu'à froid.

Je ne pouvais donc utiliser ni l'un ni l'autre de ces produits.

Les sulfites acides, et plus spécialement le sulfite de chaux, m'ont offert, au contraire, des propriétés très-dignes d'intérêt.

L'acide sulfureux en excès prévient toute fermentation. La base qu'ils renferment neutralise l'acide sulfurique à mesure que celui-ci prend naissance. Restait à savoir si par eux-mêmes, si par leur acide sulfureux en excès, ils avaient ou non le pouvoir de convertir en sucre de raisin le sucre de canne proprement dit.

J'ai fait chauffer, pendant quelques heures, de petites quantités de sucre candi dissous dans l'eau, avec une grande quantité de bisulfite de chaux. Le sucre s'est altéré, il est

devenu incristallisable et déliquescent. Le sirop qu'il fournit présentait quelquefois un caractère que les fabricants connaissent bien; soumis à l'action de la chaleur pour l'évaporer, il restait immobile.

Il y avait donc des doses à étudier, des ménagements à garder; mais comme il faut beaucoup de bisulfite pour détruire le sucre, et qu'il suffit d'une faible dose pour détruire les ferments, je ne devais pas abandonner cet agent sans examen.

Du sucre candi dissous à froid dans de l'eau chargée de bisulfite de chaux, même en grand excès, cristallise tout entier et sans altération par l'évaporation spontanée, à basse température. Le travail à froid serait donc en tout cas préférable, et l'on verra plus bas que cette remarque a bien sa portée.

Du sucre candi, parfaitement blanc, étant dissous dans dix fois son poids d'eau, on ajouta la moitié de son poids d'une dissolution de bisulfite de chaux, marquant 10 degrés à l'aréomètre de Baumé, et l'on fit bouillir pendant une heure environ. Le liquide trouble fut filtré pour le débarrasser du sulfite neutre qui s'était déposé, puis jeté sur une assiette, où il cristallisa tout entier sans trace de mélasse appréciable, mais précipitant cependant légèrement le tartrate de cuivre dissous dans la potasse.

Du sucre candi de couleur paille, traité de la même façon, se comporta de la même manière; seulement il fournit des cristaux moins colorés qu'il ne l'était lui-même.

Cette expérience, répétée sur des sucres de toute nature, donna les mêmes résultats, soit que les liqueurs livrées à l'évaporation fussent laissées à l'état acide, soit qu'on les eût neutralisées avec soin après l'ébullition.

J'ai varié ces expériences, qui avaient toujours pour point de départ l'ébullition du sucre dissous dans l'eau avec du bisulfite en excès, en la terminant par une simple évaporation de la liqueur trouble, ou par une évaporation

précédée d'une filtration. Dans tous les cas, le sucre a cristallisé tout entier et facilement, sans apparence de mélasse.

J'ai examiné, au moyen de l'appareil de polarisation, et en suivant la marche adoptée par M. Clerget, les sucres provenant de ces divers traitements, et j'ai reconnu :

1°. Que les masses cristallisées donnaient une notation directe à très-peu près identique avec celles qu'elles fournissent après l'inversion : les différences, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, se confondant avec les erreurs de l'observation, n'indiquaient, en tout cas, que des transformations de sucre nulles ou pratiquement insignifiantes ;

2°. Que les parties encore liquides, où le sucre transformé aurait dû se concentrer, retirées de plusieurs échantillons lorsque la cristallisation était déjà presque complète, possédaient les propriétés optiques du sucre de canne proprement dit, déviant à droite le plan de polarisation, et donnant une notation directe à peu près identique avec la notation observée après l'inversion.

En conséquence, soit dans la partie cristallisée, soit dans les produits concentrés dans les derniers sirops, le sucre qui a subi l'action du bisulfite de chaux, lorsqu'on n'exagère ni sa dose, ni la durée de l'application de la chaleur, se comporte absolument comme s'il avait été dissous dans l'eau pure, et qu'il eût été d'ailleurs soumis aux mêmes épreuves.

Je pouvais donc espérer que le bisulfite de chaux, employé comme corps avide d'oxygène et comme antiseptique, demeurerait sans action nuisible sur le sucre, s'il était versé à froid sur la râpe à betteraves ou le moulin à cannes, de manière à se mêler immédiatement au jus, au moment de la rupture de chaque cellule qui le renferme. Je pouvais espérer que le sucre subirait en sa présence, sans effet nuisible, l'action de la chaleur nécessaire pour la défécation. Dans cette opération, en la supposant conduite comme par le passé, la chaux employée ferait disparaître le bisulfite,

en le neutralisant, laisserait le jus purifié des ferments et des matières capables d'en fournir et préparé à l'évaporation sans perte de sucre.

Mais je ne tardai pas à m'apercevoir que le bisulfite de chaux était doué de qualités particulières, qui le présentaient à mon attention sous un nouvel aspect.

Le blanc d'œuf, le sang, le jaune d'œuf en émulsion, le lait délayés dans l'eau et mélangés avec du bisulfite de chaux, se coagulent entièrement par une température de 100 degrés. Les liquides filtrés et soumis à l'évaporation donnent des résidus où l'on ne retrouve que très-peu de matières azotées, mélangées avec le sucre de lait ou les sels propres à ces matières.

A la propriété antiseptique, à la faculté d'absorber le gaz oxygène de l'air, le bisulfite de chaux joignait donc les caractères d'un défécant énergique.

Dès lors j'ai dû l'étudier à ce point de vue.

J'ai mêlé 50 grammes de sucre candi, 250 centimètres cubes de lait, 250 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes d'une dissolution de bisulfite de chaux, à 10 degrés Baumé. J'ai fait bouillir; j'ai filtré pour séparer le coagulum. La liqueur concentrée a donné, par la cristallisation, une masse parfaitement cristallisée, qui, examinée sans dessiccation et sans purification, à l'état brut, donnait 92 pour 100 de sucre, par la notation directe de 93,5 après l'inversion par l'acide chlorhydrique.

La défécation avait été facile et complète. Le sucre s'était conservé pratiquement intact; l'eau adhérente aux cristaux, les sels du lait en s'ajoutant au sucre dans le résidu expliquent comment sur 100 de résidu on ne retrouvait que 92 de sucre environ.

J'ai employé dans une autre expérience 50 grammes de sucre candi, la moitié d'un œuf, jaune et blanc mélangés, 25 centimètres cubes de lait, 74 centimètres cubes de dissolution de bisulfite de chaux et 450 centimètres cubes d'eau.

Ce mélange bouilli et filtré donna un liquide qui cristallisa sans production appréciable de mélasse. L'appareil de polarisation y indiquait 88,5 pour 100 de sucre par la notation directe, et 86 pour 100 après l'inversion. Il n'y avait donc encore là que du sucre de canne; sauf les 13 pour 100 représentant l'eau hygrométrique, l'excès de bisulfite, les sels du lait, etc.

Le bisulfite de chaux à 100 degrés agit donc comme défécant.

Il sépare l'albumine, le caséum, et, comme on le verra plus tard, les matières azotées de nature analogue qui existent naturellement dans la canne et dans la betterave. Cette séparation s'effectue sans perte et sans transformation de sucre autre que celle qui peut s'estimer à un ou deux centièmes de la masse et qu'on ne saurait apprécier dans des expériences de cette nature.

Restait à se rendre compte du rôle que le bisulfite joue comme propre à s'opposer à la coloration des liqueurs sucrées.

La couleur des liquides sucrés fournis par la batterave ou la canne provient de quatre causes principales :

1°. Ces matières contiennent des substances colorées qui se dissolvent dans les jus;

2°. Le contact de l'air et des pulpes engendre rapidement des substances colorées nouvelles qui s'ajoutent aux précédentes;

3°. La chaleur employée à l'évaporation, en dénaturant une partie du sucre ou des produits qui l'accompagnent, forme aussi des matières colorantes;

4°. Le concours de l'air et de la chaux ainsi que de l'ammoniaque, aidé de la chaleur, en fait naître encore pendant l'évaporation du jus alcalisé par la chaux.

Le bisulfite de chaux décolore presque instantanément et assez complétement les matières colorées qui existent toutes formées dans la canne et dans la betterave; il prévient la

formation des matières colorées que l'air produit par son contact avec les pulpes, il empêche également la production de celles qni naissent pendant l'évaporation et surtout de celles qui exigent pour se former le concours de l'air et d'un alcali libre.

Le pouvoir décolorant du bisulfite de chaux, en ce qui concerne les couleurs propres à la canne ou à la betterave, n'est pas absolu. Il paraît tenir à une combinaison incolore qui s'opère d'abord entre la couleur propre à ces végétaux et l'acide sulfureux. Cet effet est bien connu des chimistes; aussi, quand il y a de la matière verte, en quantité appréciable, dans les tiges ou racines traitées, voit-on les jus, incolores d'abord par l'action du bisulfite, se teindre légèrement par la concentration, pour se décolorer plus tard quand on arrive à la cuite.

L'effet produit par le bisulfite de chaux, comme agent capable de s'opposer à la coloration des pulpes, est au contraire tellement complet et tellement durable, qu'on ne saurait trop méditer sa puissance. J'ai gardé pendant six mois, dans des vases mal fermés, des pulpes de betteraves, qui sont demeurées constamment incolores par l'effet du bisulfite de chaux, tandis qu'on sait qu'elles sont fortement brunies par l'effet de l'air, sous les conditions ordinaires.

Je ne crains pas d'affirmer qu'il y a beaucoup de cas où le bisulfite pourrait être employé de la manière la plus efficace, pour prévenir la formation des matières colorées, qu'on a tant de peine plus tard à extraire ou à détruire; telles sont celles, par exemple, qui souillent les filaments du chanvre et du lin, après le rouissage, l'indigo après sa précipitation, le jus des écorces employées au tannage, les extraits de certains bois de teinture, etc.; mais tous ces points seront examinés plus tard.

Pour le moment, je me borne à constater que les matières colorées qui se produisent spontanément à froid dans les

pulpes exposées à l'air n'apparaissent jamais en présence du bisulfite de chaux.

J'ajoute que par l'évaporation à froid : 1° d'un liquide sucré fait en dissolvant dans l'eau du sucre de canne ; 2° du vesou de la canne à sucre ; 3° du jus de la betterave, il n'y a jamais de coloration.

J'ajoute encore que, par l'évaporation à chaud dans les mêmes circonstances et pour les mêmes produits, la coloration est à peine sensible ; bien plus, pour la betterave-rouge, il y a décoloration complète, et le sucre obtenu est blanc.

Je n'ai reconnu de coloration un peu notable que dans des cas tout à fait exceptionnels, et encore est-il qu'en pareille occasion il se produit seulement des traces de matières colorantes, dont la présence serait de peu de conséquence dans le travail d'une sucrerie.

Ainsi, le bisulfite de chaux peut être utilisé dans les opérations qui ont pour objet l'extraction du sucre de la canne ou de la betterave :

1°. Comme un corps antiseptique par excellence, prévenant la production et l'action de tout ferment ;

2°. Comme un corps avide d'oxygène, capable d'empêcher les altérations que sa présence fait naître dans les jus ;

3°. Comme un corps défécant qui, à 100 degrés centigrades, clarifie les jus et les débarrasse de toutes les matières albumineuses ou coagulables (1) ;

4°. Comme un corps décolorant pour les couleurs préexistantes ;

5°. Comme un corps anticolorant capable, au plus haut degré, de s'opposer à la formation des matières colorées ;

6°. Comme un corps capable de neutraliser tous les acides nuisibles qui pourraient exister ou naître dans les jus, en leur substituant un acide presque inerte, l'acide sulfureux.

---

(1) Toutefois, il reste dans les sucs ainsi déféqués une matière particulière qui se colore sous l'influence des alcalis et de l'air, d'abord en violet et ensuite en brun ; il serait possible qu'elle fût de nature azotée.

Restait à savoir sous quelles formes, à quelles doses le bisulfite de chaux devait être appliqué à la canne ou à la betterave; quelles conditions nouvelles en résultaient pour le travail en grand; quels inconvénients pouvaient compenser les avantages qu'il semblait promettre; c'est ce que je vais examiner maintenant, en me fondant sur mes expériences, sans exagération, mais aussi sans timidité, essayant de faire la part du présent et celle de l'avenir.

Pourquoi ne pas l'avouer? L'une des pensées qui m'ont le plus excité et soutenu dans le cours de mes recherches, c'est l'espoir que, dans les régions équatoriales du moins, l'extraction du sucre pourrait être obtenue par le seul emploi de la chaleur du soleil. Qui empêcherait, en effet, qu'une fois rendu inaltérable, le jus sucré de la canne fût abandonné à la cristallisation lente à l'air libre, comme le sel dans les marais salants?

Rien, j'ose le dire; et j'en appelle au témoignage de tous ceux qui ont vu mes expériences, ils ont tous été de mon avis.

Cette opinion, ce désir expliqueront pourquoi les expériences que je vais rapporter ont reçu la direction que je leur ai donnée.

On sait qu'il existe en Murcie des sucreries fondées sur le travail de la canne à sucre. Elles ont résisté à toutes les vicissitudes que le commerce du sucre a subies depuis soixante années; elles sont en pleine activité. C'est de là qu'une main amie, qui n'a cessé de protéger ma carrière scientifique, m'a procuré quelques centaines de livres de cannes à sucre fraîches pour mes expériences.

Elles sont arrivées à Paris, en bon état, au laboratoire de la Sorbonne, où je les ai traitées. Soumises à l'examen des personnes qui, ayant habité les colonies, pouvaient en porter un jugement certain, elles ont paru imparfaitement mûries. Beaucoup d'entre elles étaient piquées. Leur travail ne promettait pas de résultat bien satisfaisant.

Toutefois, le premier essai que j'en fis remplit de surprise les personnes habituées à suivre le travail de la canne à sucre et exercées à en juger les produits.

Le vesou avait été extrait par râpage grossier avec addition de bisulfite à la râpe. Il avait été déféqué par ébullition, puis filtré simplement à la chausse. Le sirop concentré, filtré une seconde fois, fut abandonné à la cristallisation lente. Celle-ci s'accomplit jusqu'à siccité presque parfaite. Une analyse par l'alcool n'aurait rien donné de mieux, quant à la nature du sucre et à sa quantité. Celui que j'avais obtenu était plus incolore.

Dans ces circonstances, la totalité du sucre que le vesou contient prend la forme solide et cristallise. Les cristaux sont gros et fermes. Ils ne sont pas plus colorés que le sucre candi ordinaire dont ils ont l'apparence. Ils ne renferment que des traces inappréciables de sucre interverti.

En tenant compte de la pureté presque absolue du vesou qui consiste véritablement en eau sucrée, une fois que la défécation est accomplie, en tenant compte de l'aptitude spéciale du sucre de la canne à se convertir en gros cristaux, aptitude que le sucre de betterave ne m'a pas offerte au même degré, je suis certain que le premier colon qui placera quelques hectolitres de sirop dans les conditions favorables à cette cristallisation lente, en retirera des cristaux dont le volume, l'aspect, la blancheur et la quantité suffiront pour lever tous les doutes et pour décider la question.

J'ai varié les proportions de bisulfite de chaux, les conditions de l'évaporation; j'ai opéré séparément sur les cannes les plus mûres, sur les cannes les plus vertes, sur les cannes piquées, et de tous mes essais il ne m'est resté que du sucre en cristaux.

Je ne saurais pas retrouver dans mes essais une cuillerée de mélasse vraiment incristallisable. L'analyse du vesou et son travail par le bisulfite ont été d'accord pour la teneur et

le rendement en sucre. Il faudrait, pour ne pas retirer du vesou tout le sucre qu'il contient, le faire exprès, je ne crains pas de le dire, tant l'opération est simple, tant ses résultats sont corrects.

Mais tout le monde sait que le vesou extrait de la canne écrasée n'est qu'une quantité assez faible, la moitié quelquefois, au plus les deux tiers de celui qu'on pourrait en retirer. Il peut donc rester dans les bagasses un tiers au moins du sucre qui se trouvait dans la canne à sucre.

Retirer ce sucre par lavage dans les pays chauds, il n'y faut pas songer; l'air, les ferments, le sucre, la chaleur, tout conspire pour établir une fermentation rapide, et pour détruire tout le fruit d'une pareille tentative.

Avec de l'eau contenant un peu de bisulfite, non-seulement ce lavage est facile, mais rien ne presse; on peut le faire à l'aise, en quelques heures, en quelques jours, si l'on veut. Un lavage systématique des bagasses extraira tout le sucre, jusqu'à la dernière parcelle.

Ainsi obtenus, les lavages sucrés, presque aussi riches que le vesou lui-même, traités de la même manière par la défécation à 100 degrés, la simple filtration, la concentration à air libre jusqu'à consistance de sirop, puis la cristallisation lente, donneront des produits en tout semblables aux produits fournis par le vesou.

J'ai suivi sur les bagasses de mes cannes cette méthode de travail avec une vive curiosité, et j'en ai retrouvé en gros cristaux bien déterminés tout le sucre inaltéré, et bien supérieur, pour la teinte, aux plus beaux sucres que les colonies nous envoient.

Bien plus, et cela par des raisons que les chimistes ont déjà prévues, les écumes des défécations, les filtres employés aux filtrations, m'ont rendu intact et cristallisé le sucre qu'ils avaient retenu, malgré plusieurs jours d'abandon à l'air, au contact des matières les plus capables d'exciter la fermentation.

Il a suffi de laver les écumes, les poches, les filtres avec de l'eau chargée d'un peu de bisulfite de chaux, et d'évaporer celle-ci; bien entendu que rien n'empêcherait encore ici de procéder par un lavage systématique.

Ainsi le bisulfite de chaux avait rendu le sucre presque aussi inaltérable qu'un sel minéral. Celui du vesou, celui des bagasses, celui des écumes, des poches et des filtres, tout s'est retrouvé au même état, en gros grains d'un candi incolore ou légèrement jaunâtre.

Tout cela s'effectue sans exiger aucun soin, aucune étude; rien ne presse l'ouvrier qui accomplit le travail. Tant que le bisulfite existe dans le liquide, en quantité appréciable, il prévient toute altération.

Je ne connais pas les colonies; il ne m'appartient donc pas de décider si l'emploi d'un procédé pareil peut avoir ou non pour résultat d'y amener la division de la propriété, en donnant aux nègres qui les habitent la possibilité de se livrer à l'extraction domestique du sucre. Mais je ne crains pas de dire que mes essais prouvent que cette transformation de la culture, de la propriété est possible.

Qu'on ne m'objecte pas la nécessité de puissants moulins qui écrasent la canne. Un coupe-racine, une râpe suffisent, car rien n'empêche d'opérer par lavage. L'emploi du bisulfite s'opposant à toute fermentation, le lavage direct de la canne, découpée en rondelles ou grossièrement déchirée, devient suffisant pour l'épuiser.

Quoi qu'il en soit, voici comment, après quelques essais préalables, j'ai fait le traitement des cannes dont je pouvais disposer :

1°. Je brisais les cannes au moyen d'une râpe à betteraves, en arrosant avec une dissolution de bisulfite de chaux la pulpe qui en résultait. Par la presse, je retirais du vesou qui, porté à l'ébullition, filtré, évaporé à feu nu jusqu'à la densité de 1,3 environ pour le sirop froid, filtré de nouveau et abandonné à la cristallisation lente, me donnait, en

quelques jours, une masse de candi dont il eût été impossible d'extraire de la mélasse;

2°. La bagasse ou la pulpe, comme on voudra la nommer, étant humectée avec de l'eau et soumise à une nouvelle pression, me fournissait un second vesou moins riche, qui, traité comme le premier, donnait les mêmes résultats;

3°. Au besoin, l'opération qui précède était répétée.

En tout, j'avais employé 1 pour 100 du poids de la canne d'une dissolution de bisulfite de chaux marquant 10 degrés à l'aréomètre de Baumé. J'avais extrait le sucre en totalité; je l'avais retrouvé sous forme solide en totalité. Mes opérations, évidemment manufacturières de leur nature, constituaient, par leurs résultats, une analyse exacte de la canne à sucre.

Que les chimistes habiles qui, comme M. Casaseca à la Havane, M. Avequin à la Louisiane, M. Dupuy à la Guadeloupe, sont placés près des fabriques de sucre de canne, veuillent bien répéter mes expériences plus en grand que je n'ai pu le faire, et je suis certain que leur opinion sera bientôt formée.

Voici maintenant l'objection à faire à mon procédé :

Le sucre obtenu conserve un goût sulfureux; mais il le perd dans trois circonstances :

1°. Écrasé et laissé pendant quelque temps à l'air, le sulfite se change en sulfate insipide (1);

2°. Exposé à l'action d'une atmosphère ammoniacale, le sucre perd sa saveur sulfureuse, et prend souvent un goût de vanille très-agréable, mais il se colore parfois un peu;

3°. Clairce de manière à perdre environ 10 pour 100 de

(1) Comme le sucre cristallisé ne contient pas de bisulfite qui n'existe pas sous forme solide, mais seulement du sulfite neutre, celui-ci ne peut donner que du sulfate neutre. Si les sucres possèdent une réaction acide, ils la doivent au phosphate acide de chaux fourni par l'action de l'acide sulfureux sur le phosphate de chaux des jus.



son poids, il donne pour produit un sucre comparable aux sucres les plus purs et les plus blancs.

La claircе régénère, par l'évaporation, des sucres semblables aux précédents.

Manufacturièrement, je conseillerais le troisième procédé.

Je ne dirai qu'un mot, pour le moment, d'une circonstance qu'on pourrait redouter. Les sulfates et les sulfites se réduisent au contact des matières organiques et produisent des sulfures. La formation des sulfures, l'apparition du soufre libre, qui pouvait en être la conséquence, ne se sont manifestées dans aucun des échantillons fort nombreux que je possède, et qui sont déjà très-anciens, au moins pour le sucre de betterave.

Je me résume : 100 kilogrammes de cannes renferment environ 18 kilogrammes de sucre quand elles sont en bon état. On en retire 60 kilogrammes de vesou quand on travaille bien, et ceux-ci renferment 12 kilogrammes de sucre.

On extrait de ce vesou 6 à 7 kilogrammes de sucre brut; on en a donc perdu 5 à 6 dans le travail du vesou : on en avait laissé 6 dans la bagasse.

Il résulte de là qu'en appliquant le nouveau procédé au vesou seul, au lieu d'extraire 6 à 7 kilogrammes de sucre brut, on en obtiendra près de 12 de sucre blanc; que si on l'applique à la fois au vesou et à la bagasse, on obtiendra 17 ou 18 kilogrammes de sucre pour 100 de cannes.

En disant que le rendement de la canne en sucre pouvait être doublé, je n'ai donc rien dit qui ne fût d'accord avec mes expériences; je suis certainement resté bien au-dessous de la vérité.

L'avenir prononcera. J'attends son jugement avec la plus parfaite confiance. Le bisulfite permettant au manufacturier de faire tout ce que le chimiste fait avec de l'alcool, si l'un retire 18 kilogrammes, l'autre les retirera tout aussi bien quelque jour.

Quant à décider de loin s'il convient d'évaporer par ébullition jusqu'au bout, de concentrer le sirop à la densité de 1,3 ou environ pour terminer à l'étuve; ou bien d'opérer l'évaporation tout entière dans des caisses au soleil, c'est ce que je ne saurais faire. Les circonstances locales, les études sur place en décideront.

Je me borne à faire remarquer que la présence du bisulfite, en prévenant la formation et l'action des ferments, rend l'emploi des grandes caisses ou cuves en bois, peu profondes et à larges surfaces, d'une application facile, et permet tout aussi bien l'emploi des véritables bâtiments de graduation.

Je n'ai pas eu à ma disposition une quantité de vesou suffisante pour tenter de pareils moyens de travail; mais je veux cependant montrer que ces procédés méritent d'être essayés, et je recommande à l'attention de M. Casaseca ou de tout autre chimiste, dans une situation analogue, l'expérience suivante :

Du jus de betterave, auquel j'ai ajouté 4 pour 100 de la dissolution normale de bisulfite de chaux, ayant été déféqué, je l'ai versé dans une petite caisse en sapin, préalablement bien lavée avec du bisulfite dissous. Le fond percé de trous, traversés chacun par des ficelles pendantes, lui offrait ainsi de nombreux moyens d'écoulement et une large surface d'évaporation. A mesure que le jus se réunissait dans une terrine placée au-dessous des ficelles, on le rejetait. Ainsi concentré par de nombreux voyages, le sirop fut placé dans un vase plat où il cristallisa presque entièrement. Dans le peu de mélasse qui fut séparée des cristaux, il s'en produisit de nouveaux, et ces derniers offraient, comme les précédents, la forme bien connue et caractéristique du sucre de canne.

Si avec le jus de la betterave, avec un appareil improvisé, cette expérience a réussi, pourquoi en serait-il autrement avec le jus de la canne plus pur et plus riche, dans

des pays chauds, au grand air et avec des appareils sérieusement étudiés?

Pourquoi ne pas chercher dans l'emploi de la chaleur solaire, là où elle est si intense et d'un retour si assuré, le moyen de remplacer la houille ou les autres combustibles dont on est privé?

Quoi qu'il en soit du moyen d'évaporation qui sera préféré aux colonies, et sur lequel l'expérience en grand peut seule donner des lumières certaines, le résultat frappant du travail opéré sur quelques centaines de livres de cannes à sucre m'avait convaincu que l'extraction du sucre dans les colonies allait entrer dans des voies nouvelles et profitables, les vesous et les bagasses pouvant désormais être soustraits à toute fermentation.

J'étais donc pleinement disposé à me liver immédiatement à toutes les démarches nécessaires pour assurer un essai prompt de mon système, soit dans les colonies françaises, avec l'appui, si bienveillant pour moi, de M. de Tracy, ministre de la marine, soit en Algérie, où beaucoup de personnes bien informées croient que la canne à sucre peut prospérer, et où l'accroissement de rendement, obtenu par ma méthode, donnerait le moyen de produire à bas prix des sucres qui seraient bien placés pour fournir à la consommation des populations qui entourent la Méditerranée.

Mais tandis que j'étais sollicité par un désir bien naturel à concentrer toute mon attention sur la canne à sucre qui me promettait un succès incontestable, prompt et facile, j'ai compris que je devais à mon pays natal, qui ne possède pas de colonies, et qui cultive la betterave sur une grande échelle, à mon maître, qui, dans tant d'occasions, a pris en main la cause du sucre indigène, de m'attacher à faire tous mes efforts pour maintenir entre le sucre de betterave et le sucre de canne un équilibre que mes résultats menacent de troubler profondément. Tel est le but d'essais réitérés auxquels je me suis livré sur la betterave.

Puisque l'extraction du sucre de la canne exige un écrasement ou un râpage, une défécation, une évaporation rapide ou lente, entremêlée de filtrations, on peut déjà se faire aisément une idée du travail de la betterave. Il n'en diffère pas, en effet. Mais si la canne à sucre m'a fourni des résultats tellement nets, qu'il n'y ait pas le moindre doute pour moi sur les avantages que j'assigne au procédé que j'ai essayé sur elle, la betterave, au contraire, devait m'offrir de bien plus grandes difficultés à vaincre.

En effet, la sucrerie indigène est bien plus avancée et laisse bien moins de marge aux perfectionnements. Comme elle extrait les jus d'une manière plus exacte, elle perd bien moins de sucre dans les pulpes. Comme elle utilise les pulpes pour la nourriture des bestiaux, le sucre qu'elles retiennent n'est pas même perdu en réalité. Ayant de la houille à bon compte, les procédés d'évaporation par le feu lui conviennent mieux. Enfin, le jus de la betterave renfermant beaucoup de sels qui sont capables d'empêcher la cristallisation du sucre, il en résulte une cause de perte que le nouveau procédé ne pouvait corriger.

Le compte en nombres ronds me paraît s'établir de la manière suivante :

100 kilogrammes de betteraves renfermant, pour la moyenne de l'année, 10 kilogrammes de sucre, il en reste 1 dans les pulpes, 2 dans les mélasses, et 7 que le fabricant pourrait livrer au commerce sous la forme de sucre brut. Quelques fabricants atteignent ce dernier chiffre, dit-on ; mais je serais porté à admettre qu'en France même, où cette industrie est si habilement conduite, la moyenne générale ne dépasse pas 6 kilogrammes, d'où résulterait une perte absolue de 1 pour 100 de sucre qui disparaîtrait dans le travail.

Quoi qu'il en soit, je regarde comme la limite des perfectionnements à espérer, pour le moment, de mon procédé, un rendement élevé à 8 pour 100, *en bonne qua-*

trième, soit 33 pour 100 en sus du rendement moyen considéré dans l'ensemble des fabriques.

Mais j'ai moins cherché, pour mon compte, à donner aux grandes fabriques de sucre de betterave des procédés de fabrication plus parfaits, qu'à fournir des moyens d'un emploi facile pour tous et d'une application susceptible de s'effectuer sur une plus petite échelle dans les fermes elles-mêmes.

Pendant que j'étudiais cette question à ce point de vue, MM. Claes frères, mettant à profit, à mon insu, des procédés de la même nature, en faisaient l'application en grand. C'est à eux qu'il appartient, par conséquent, d'en faire connaître les résultats. Pour moi, qui n'ai pas encore l'expérience manufacturière de ma méthode avec les appareils existants dans les fabriques actuelles, je livre à l'appréciation les résultats que j'ai constatés dans le laboratoire.

Premier point à résoudre : Peut-on retirer de la betterave tout le sucre qu'elle contient et le faire passer dans les jus? Cela n'est pas douteux.

En effet, laver la pulpe avec de l'eau chargée de bisulfite, c'est une opération très-manufacturière, et qui, effectuée systématiquement, peut donner un liquide fort rapproché du jus lui-même, par sa richesse saccharine, d'une part, et, de l'autre, des pulpes épuisées, ou à peu près.

Les lavages ainsi obtenus seraient d'ailleurs versés sur la râpe et serviraient de véhicule pour porter sur des pulpes nouvelles le bisulfite préservateur.

En ce qui concerne les pulpes épuisées, je n'ignore pas qu'on regarde leur emploi, pour la nourriture du bétail, comme compromis par le fait même de leur épuisement. C'est à l'expérience à en décider; mais, pourtant, n'y aurait-il pas exagération à penser que ces pulpes, si riches encore, après le lavage, en matières azotées, en matières assimilables, ont perdu toute propriété alimentaire? Épuiser les pulpes et les assaisonner avec des mélasses, qui leur

rendraient le sucre et les sels qui leur manquent, serait, me semble-t-il, une pratique fort logique; mais, je le répète, l'expérience seule peut en décider et apprendre jusqu'à quelle dose la mélasse peut être tolérée par le bétail.

Ce que je veux établir, c'est que l'épuisement des pulpes est très-praticable en soi, lorsqu'on peut disposer pour l'effectuer d'un liquide qui prévient toute altération, toute fermentation, et qui permet même de consacrer plusieurs jours à ce travail, si l'on veut.

La perte absolue de 1 pour 100 de sucre de betterave, ou de 10 pour 100 du sucre qu'elles contiennent, n'a rien d'exagéré; je la crois non-seulement réelle, mais bien au-dessous de la vérité, et sur ce point il y aura, je n'en doute pas, des améliorations à obtenir.

D'où vient cette perte, en effet, si ce n'est du sucre laissé dans les écumes, dans le noir, dans les poches et filtres; de celui qui se détruit par les fermentations que le contact des sacs, des outils et instruments imprégnés de ferments divers peut provoquer? Or, de ces causes de pertes, bien peu résisteraient à l'emploi de mon procédé.

En ce qui concerne le noir, sa consommation serait, sinon annulée, du moins considérablement réduite dans le travail du sucre brut.

En ce qui regarde les écumes, le bisulfite de chaux exerce une double action dont je ne crois pas m'être exagéré l'importance. Il détermine plus facilement et plus complétement la coagulation des matières albuminoïdes qui forment les écumes. En outre, il produit des écumes qui ne s'altèrent pas au contact de l'air et où l'on ne voit pas survenir des fermentations. Que si le travail en grand suscitait, à cet égard, des difficultés que je n'ai pas aperçues, il suffirait évidemment d'une addition de quelques millièmes de bisulfite aux écumes pour les écarter.

Il est évident que pour mettre les sacs, poches, filtres, outils quelconques à l'abri de l'invasion des ferments, il

suffira de les laver avec de l'eau chargée de bisulfite, avant d'en faire usage et au moment où l'on cesse de les employer, ainsi que MM. Dubrunfaut et Kuhlmann l'ont déjà conseillé.

De tout cela, je crois pouvoir tirer la conséquence que l'emploi bien dirigé du bisulfite peut conduire à retirer le sucre laissé jusqu'ici dans les pulpes, et qu'il peut de même fournir le moyen d'éviter en grande partie les pertes que l'on fait par les fermentations accidentelles des écumes, des sacs, poches, filtres, etc. Si ces deux causes de perte ou de destruction portent sur 2 ou 3 de sucre pour 10 que la betterave en contient, leur atténuation ne saurait être sans intérêt.

J'aborde maintenant une autre cause de perte, celle qui est due à la présence des sels, qu'on considère comme étant la cause principale de la formation des mélasses. J'ai pu apprécier tous les inconvénients qu'on attribue à l'action de ces sels variés et abondants que la betterave renferme. Avec de la canne à sucre, il suffit d'un peu de bisulfite pour que les traitements par l'eau donnent tous les résultats d'un traitement par l'alcool; c'est qu'il n'y a pas ou très-peu de sels dans le vesou. Avec le jus de betterave, c'est toute autre chose; quoi qu'on fasse, le traitement par le bisulfite diffère toujours des traitements par l'alcool, précisément parce que l'eau du jus dissout des sels que l'alcool ne dissout pas. Aussi est-il rare d'obtenir le sucre de betterave en cristaux nets, distincts et d'une production facile, que le sucre de canne donne aisément. Aussi, m'est-il généralement resté, sinon des mélasses, au moins des produits mous.

Tout en admettant donc l'incontestable influence que les sels peuvent exercer sur la cristallisation du sucre, je ne puis cependant pas l'accepter comme la cause unique de la formation de la mélasse ou de cristaux mous. S'il en était ainsi, en évaporant 40 litres de jus, brûlant le résidu qu'ils laissent et ajoutant les sels ainsi obtenus à 10 litres de jus,

ceux-ci ne devraient pas fournir de sucre cristallisé. Or il est facile de s'assurer qu'à cette dose les sels de la betterave n'ont pas une telle influence.

La production des mélasses doit donc être attribuée à d'autres causes, indépendamment de celle-là. Dès lors, il serait inexact de prétendre que tout procédé qui n'élimine pas les sels doit, par cela même, rester sans influence sur la formation des mélasses. Tous mes essais m'ont démontré le contraire. Je ne les ai jamais annulées, c'est vrai; mais, que les fabricants de sucre en demeurent convaincus, je les ai réduites à des quantités bien inférieures à celles qui se produisent par les procédés actuels. Ils peuvent, je crois, tendre avec confiance leurs efforts vers ce côté.

On assure que, dans quelques sucreries françaises dirigées par des personnes de grande expérience, le rendement s'élève à 8 pour 100 du poids de la betterave *en quatrième ordinaire*. Ce résultat confirmerait pleinement l'opinion à laquelle j'ai été conduit par mes propres études. Heureux si je pouvais généraliser dans les mains de tous, par la sûreté des méthodes, un succès jusqu'à présent exceptionnel!

Je vais essayer maintenant de répondre à quelques questions d'un intérêt pressant pour des industries importantes. Je le ferai avec sincérité, laissant aux industriels et aux hommes d'affaires à apprécier mon opinion pour ce qu'elle vaut à cet égard.

L'industrie sucrière a pris un tel essor dans quelques parties du continent, qu'elle a donné lieu à la création d'établissements spéciaux pour l'exécution des machines qu'elle emploie, pour la fabrication ou la révivification du noir qu'elle consomme; elle a donné naissance, en outre, à des distilleries qui utilisent ses mélasses, et qui retirent avec profit pour le pays de l'alcool et les sels qui s'y sont concentrés. Toutes ces industries se sont émues.

Si l'emploi du bisulfite est adopté, les conditions nouvelles

qu'il introduira peuvent ouvrir bien des voies à l'invention que je suis hors d'état de prévoir.

Il me semble cependant que l'action des râpes sera toujours nécessaire, jusqu'à ce qu'une étude approfondie des effets obtenus sur les tranches produites par un coupe-racine et soumises à un lavage systématique ait été effectuée. Il m'a même paru que les liquides sucrés obtenus par macération ou lévigation se travaillaient plus facilement que les jus naturels provenant directement des râpes et des presses.

Je n'oserais pas assurer que les presses actuelles seront conservées dans le cas même où les râpes le seraient. Tout y est calculé pour un travail très-rapide. Or, une fois la pulpe rendue inaltérable, des presses lentes, opérant par grandes masses, économisant la main-d'œuvre, supprimant les sacs, les claies, peuvent offrir des avantages certains et obtenir une juste préférence.

La défécation s'opérant au moyen du bisulfite, de la même manière qu'avec la chaux, les chaudières qui lui sont consacrées, et dont les dispositions ont été si bien réglées, seraient toujours indispensables.

Les filtres de Taylor, ou des filtres analogues, interviennent dans le travail nouveau au même titre que dans l'ancien, sauf les cas où l'on opérerait par dépôt, ce qui est possible.

Les appareils d'évaporation à feu nu pourraient intervenir au commencement de la concentration des jus, mais à la fin il faudrait recourir, soit à l'évaporation rapide dans des chaudières chauffées à la vapeur, soit à une cristallisation lente effectuée dans des étuves. Je me suis assuré qu'on peut opérer dans la tôle, la fonte, le cuivre étamé, le fer étamé, et très-probablement dans des vases construits en bois ou en briques cimentées.

L'emploi du noir pourra être supprimé, réduit ou con-

servé, selon qu'on se proposera de fabriquer des sucres bruts ou des sucres raffinés.

Quant aux mélasses et à leurs sels, il y aura toujours lieu de les utiliser, sauf cette partie qu'on pourrait rejeter sur les pulpes comme assaisonnement pour la nourriture du bétail.

En effet, l'agriculture en France réclame à grands cris du sel marin; elle pourrait, à meilleur droit, réclamer des sels à base de potasse. Et lorsqu'il arrive que dans un pays où rien ne se perd, comme le département du Nord, on a de tels sels dans les mélasses, lorsqu'il suffit de faire manger celles-ci pour que ces sels, rentrant dans les engrais, retournent à la terre, ce département se livre à une large exportation de ces produits, qu'il dérobe au contraire à son propre sol, qui oserait affirmer qu'il n'aura pas lieu de le regretter un jour?

Les pays producteurs de sucre peuvent en exporter autant qu'ils veulent, l'air et l'eau suffisent à leur en rendre les éléments; mais les sels des mélasses, une fois exportés, ne se retrouvent pas si aisément.

Épuiser les pulpes de tout le sucre cristallisable qu'elles peuvent fournir, leur rendre comme assaisonnement une partie des mélasses et de leurs sels, telle serait, à mon avis, la marche la plus logique, au point de vue de l'économie générale du sol d'un pays. Mais, pour faire accepter, par l'intérêt privé, les conséquences de ces prévisions lointaines, il faut qu'il y trouve son compte dans le présent. Il faut donc, dans ce cas particulier, qu'il y ait un plus grand avantage à retirer le sucre des pulpes qu'à vendre les mélasses.

L'expérience en grand peut seule apprendre si cet avantage existe, comme je le crois.

Les indications qui précèdent vont rendre facile à chacune des personnes intéressées dans les industries diverses auxquelles elles se rapportent, l'appréciation exacte de la

portée des faits que j'ai constatés, par moi-même, dans le traitement de la betterave.

J'ai râpé des betteraves en arrosant la pulpe avec 2 ½ pour 100 du poids de la racine d'une dissolution de bisulfite de chaux, marquant 10 degrés Baumé. J'ai pressé ces pulpes et recueilli les jus, qui ont été portés à l'ébullition; la défécation étant opérée, on a passé les liquides à la chausse, et on les a analysés au moyen de l'appareil de polarisation. On a concentré, par l'ébullition à feu nu, les jus déféqués jusqu'à les réduire à consistance de sirops; ceux-ci filtrés et mis à l'étuve ont été ramenés à des masses cristallisées d'une couleur paille, dont on a également fait l'analyse, au moyen de l'appareil de polarisation.

L'analyse de cette masse humide ainsi faite, a permis de déterminer la portion de son poids correspondant au sucre réel, le reste étant représenté par l'eau, les sels, etc., etc.

4^{lit},356 de jus contenant 521^{gr},4 de sucre ont fourni une masse grenée contenant 528^{gr},2 de sucre.

0^{lit},984 de jus contenant 105^{gr},3 de sucre ont fourni une masse grenée contenant 104^{gr},9 de sucre.

1^{lit},045 de jus contenant 112^{gr},4 de sucre ont fourni une masse grenée contenant 113^{gr},1 de sucre.

D'où il suit que pendant la défécation, la première concentration à feu nu, la seconde concentration à l'étuve, et la cristallisation qui s'y opère, le sucre traité par le bisulfite de chaux se conserve intact.

Dans toutes mes épreuves, la même concordance s'est manifestée. Les différences, toujours faibles, qui ont été observées tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, ne se sont généralement pas élevées au delà de deux ou trois centièmes, quantités négligeables dans la pratique.

Les pulpes desquelles les jus précédents avaient été extraits, ayant été baignées avec de l'eau et mises une

deuxième fois en presse, ont fourni des liquides sucrés. L'opération répétée pour les épuiser en a donné d'autres, qui ne l'étaient presque plus; on ajoutait un peu de bisulfite dans l'eau pour les derniers lavages.

Or, ces liquides réunis, filtrés et concentrés par l'ébullition à feu nu, filtrés de nouveau, puis mis à l'étuve, ont donné des masses cristallisées en tout semblables à celles qui provenaient des jus directs. Le sucre existant dans ces masses correspondait, poids pour poids, avec celui que l'analyse signalait dans les liqueurs qui les avaient fournies.

Les écumes, les poches, lavées à leur tour par de l'eau chargée d'un peu de bisulfite, malgré leur abandon au contact de l'air, ont fourni des rinçures qu'on a laissées en repos pendant une dizaine de jours, en y ajoutant toutes celles qui provenaient des expériences qu'on faisait chaque jour. Au bout de ce temps elles pesaient 4°,5 Baumé, on les a traitées par défécation, etc., comme le jus de betteraves lui-même, et il en est résulté des masses cristallisées presque comparables aux produits directs.

Pendant la durée d'un travail auquel j'ai consacré beaucoup de temps, j'ai traité des betteraves de toutes dimensions, de toutes couleurs, rouges, jaunes, blanches; de tout âge, jeunes et non parvenues à leur maturité, mûres et en bon état au moment de la récolte, prises dans les silos et bien conservées; enfin altérées, gangrenées à divers degrés. Toujours les masses cristallisées que j'en ai extraites, renfermaient, inaltéré, le sucre que l'analyse y indiquait avant le traitement; les différences observées sont dues surtout à des causes physiques, car le sucre obtenu ne se présentait pas, quant à l'aspect, avec des caractères identiques. Ce n'est que très-rarement que la betterave m'a donné d'aussi beaux produits que la canne; au lieu d'un grain dur et bien formé, les masses se solidifiaient à peu près comme il arrive souvent à une cristallisation confuse.

Pour les chimistes ou les manufacturiers qui sont exercés au maniement de l'excellent procédé d'essai de M. Payen, une expérience très-simple pourra fixer leur opinion.

Ils n'ont qu'à traiter une dizaine de betteraves par le bisulfite et à évaporer le jus après défécation, d'abord jusqu'à 25 degrés Baumé. A ce terme, on clarifie et on filtre, ou même on se contente de filtrer sans clarification. On évapore ensuite jusqu'à 37 ou 38 degrés Baumé, et on abandonne la matière pendant trois ou quatre jours dans une étuve à 40 degrés centigrades.

La masse cristallisée, exprimée fortement, leur offrira un sucre brut d'une très-belle nuance et d'une richesse en sucre non-seulement théorique, mais pratiquement réalisable, ainsi que l'essai par la méthode de M. Payen l'indique, qui égalera ou dépassera du premier coup le rendement du travail tout entier des sucreries.

Mais quiconque essayera de traiter quelques betteraves par le bisulfite reconnaîtra sans peine qu'on peut retirer du jus qu'elles fournissent de 13 à 15 pour 100 du poids de ce jus, d'un résidu pâteux, qui, fortement pressé entre des doubles de papier joseph, laissent de 7 à 10 pour 100 du poids du jus d'un sucre blanc.

Après avoir assisté à la première des expériences, que j'ai effectuée devant la Commission française, M. Clerget, l'un de ses membres, dès le premier essai qu'il a fait de mon procédé, est arrivé à ce même résultat.

L'ébullition est ordinairement assez tumultueuse lorsqu'on opère par le bisulfite. Je n'ai pu me rendre compte de cette particularité, qu'on maîtrise très-bien par un peu de graisse, ou mieux par de l'acide oléique. Ce phénomène de boursouflement serait même de nature à recommander une autre forme de vases pour l'évaporation des jus, surtout lorsqu'ils proviennent de betteraves non encore arrivées à maturité.

Avec des betteraves tachées de noir et gangrenées jusqu'à

quelques centimètres à partir du col, j'ai constaté que mon procédé permettait d'en retirer le sucre tout aussi bien qu'avec les betteraves saines. Quant à leur apparence, les produits diffèrent peu; quant à leur quantité, le sucre signalé par l'analyse dans les racines se retrouve tout entier dans les masses cristallisées qui en proviennent.

En comparant la marche bien connue du travail actuel des fabriques de sucre de betterave avec celle qui semblait résulter de l'emploi de mon procédé, j'apercevais les circonstances suivantes :

Aujourd'hui le râpage s'effectuant à l'air libre, sans précaution spéciale, les altérations qu'il entraîne rendent indispensable un pressage rapide. Quelque rapide qu'il puisse être, on n'obvie pas aux altérations.

La défécation opérée à l'aide de la chaux favorise ou exalte la coloration et force l'emploi du noir, comme agent décolorant et comme absorbant de la chaux en excès.

L'évaporation à une température élevée modifie une partie du sucre que la chaleur rend incristallisable; d'où résulte la nécessité d'opérer par cuites successives et de retirer le sucre solide en quatre ou cinq cristallisations de moins en moins productives.

Mon procédé permettait :

De râper à l'avance, de garder les pulpes du jour au lendemain, de presser lentement et à plusieurs reprises pour épuiser les pulpes par lavage.

Il fournissait des défécations parfaitement limpides et incolores, à la suite desquelles l'emploi du noir n'avait pas d'objet.

Les jus évaporés d'abord à une température élevée jusqu'à la densité de 1,3 environ, par exemple, puis concentrés à l'étuve, cristallisaient sans coloration, et se solidifiaient en entier, ou à peu de chose près, ce qui place toute l'importance du travail dans les premiers produits.

Je me trouvais donc ramené vers l'emploi du procédé de

la cristallisation lente, auquel M. Crespel-Delisse a dû les succès qui ont sauvé de sa ruine la fabrication du sucre indigène, en France, vers 1827, mais en l'adoptant, je croyais être assuré que, par l'emploi du bisulfite, ce procédé deviendrait d'une application plus facile, plus simple, et que son rendement serait accru d'une manière importante.

Deux difficultés m'arrêtaient.

La pulpe traitée par le bisulfite serait-elle mangée par les bestiaux et son usage n'offrirait-il aucun inconvénient?

Le sucre brut obtenu par le bisulfite n'offrirait-il au raffinage aucune difficulté spéciale, à la consommation aucune cause de dépréciation?

Ce n'est pas dans le laboratoire, mais bien dans le travail en grand d'une usine, que ces deux questions pouvaient trouver une réponse satisfaisante.

Mon travail en était là lorsque M. Paul Claes, fabricant de sucre de betterave à Lembecq, vint à Paris, comme l'un des Commissaires chargés par mission spéciale de M. le Ministre de l'Intérieur de Belgique, pour contrôler les résultats des recherches que j'y avais poursuivies. Il me fit savoir avant tout, avec sa loyauté bien connue, qu'il avait lui-même pratiqué un procédé probablement analogue au mien; qu'en cas de coïncidence, il reconnaissait que le dépôt de deux paquets cachetés, fait par moi, dans les archives de l'Académie royale de Belgique et de l'Institut de France, m'assurait la priorité. Il constatait par écrit les résultats de son travail dans les termes suivants :

« Nous avons traité à Lembecq, par l'acide sulfureux, près de 2 500 000 kilogrammes de betteraves pendant la dernière fabrication.

» L'acide sulfureux liquide portant 4°,5 Baumé, étendu de 200 fois son volume d'eau, était versé sur la râpe.

» Le jus de betteraves se déféquait à la chaux à 60 degrés environ; on ajoutait de la craie, et l'on obtenait des

grumeaux très-gros. Le jus déféqué était presque incolore. Pendant toute la durée de l'extraction, il n'y a de coloration que celle qui est provoquée par le contact des corps étrangers.

» La quantité de sucre extraite est plus considérable.

» La nuance, sans aucune clairce, est plus belle; le grain beaucoup plus beau et plus riche. Ces sucres, en tout semblables aux sucres les plus beaux, ont été reçus par le commerce avec la plus grande faveur. »

Quelque temps après, MM. Claes frères me faisaient parvenir des quatrièmes produits raffinés et des cinquièmes produits bruts, qui justifiaient surabondamment les assertions précédentes.

Ma joie fut grande, je l'avoue, en apprenant d'une part que les sucres obtenus avec le concours de l'acide sulfureux se comportaient bien tant au raffinage qu'à la consommation; de savoir que les pulpes de 2 500 000 kilogrammes de betteraves traitées à l'acide sulfureux avaient été consommées par le bétail sans difficulté.

Restait la question de rendement plus ou moins élevé, et celle-là étant relative au travail antérieur de chaque fabrique, il me suffisait de savoir que, par l'intervention de l'acide sulfureux, il avait été augmenté à Lembecq.

M. Paul Claes pensa, comme moi, que l'emploi direct du bisulfite de chaux était préférable à celui de l'acide sulfureux.

Jusque-là mes recherches avaient été poursuivies dans le calme du laboratoire, mais ce n'est pas impunément qu'on touche aux questions liées à de grands intérêts. Le résultat de mes expériences avait transpiré; les manufacturiers du département du Nord s'étaient émus, des délégués des colonies s'étaient adressés à M. le Ministre de la Marine de France, et à leur prière le gouvernement français nommait une Commission pour l'examen de mon procédé.

Le silence gardé pendant si longtemps par le gouvernement belge fut donc forcément rompu.

Dès sa première séance, la Commission française reconnut que, pour la sûreté de ses opérations, il était nécessaire que je prisse un brevet d'invention. Je m'empressai de satisfaire à ce désir ; car, tandis qu'elle allait étudier et apprécier ma méthode, rien n'empêchait que les intentions du gouvernement, et j'ose dire les miennes, ne fussent paralysées. Il aurait suffi qu'une demande en brevet fût formée pour nous ôter le droit de faire jouir les fabricants belges et français des avantages qu'ils auraient pu retirer de mon procédé.

Pour juger de la valeur d'un système nouveau dans une fabrication comme celle du sucre, il faut une campagne, ou au moins des expériences précises faites à diverses époques de cette campagne, et convenablement échelonnées.

Je publie, en conséquence, aujourd'hui, ce premier Mémoire, dans lequel j'ai cherché à bien préciser les faits essentiels, et je prie tous les fabricants belges et français qui le jugeront convenable à leurs intérêts, de faire, pendant le cours de cette campagne, soit pour la canne, soit pour la betterave, tel emploi qu'ils voudront des procédés qui s'y trouvent décrits. Je serai très-empressé de recevoir leurs communications.

Ce que je cherche, c'est la vérité ; et lorsque mes expériences auront été soumises au contrôle public que je désire, tout le monde en aura la preuve.

Qu'on me permette d'insister sur un point : le bisulfite versé sur la râpe rend les pulpes et les jus inaltérables pendant les premières opérations de la fabrication du sucre ; il permet d'utiliser, sans crainte aucune, la macération des pulpes ou leur seconde pression après les avoir imbibées d'eau ; il corrige le mauvais état des betteraves à la fin de la campagne, et rend par suite la fabrication uniforme et

régulière pendant toute sa durée. Qu'on l'essaye dans ces conditions en bornant son emploi à ce rôle préservateur circonscrit, l'habileté des fabricants, celle des ouvriers feront le reste; on se familiarisera peu à peu avec ce nouveau produit, on saisira bientôt les conditions les plus favorables à son emploi en grand.

Si, contre toute attente, les fabricants de sucre indigène ne trouvaient aucun bénéfice à l'emploi de mon procédé, je ne puis pas croire que son influence sur l'extraction du sucre dans nos climats en fût annulée pour cela.

Lorsqu'il suffit d'un coupe-racine, d'un ou deux tonneaux, d'une chaudière à lessive et de quelques terrines pour extraire très-facilement le sucre d'un millier de kilogrammes de betteraves, lorsqu'on l'obtient du premier coup plus blanc que les plus beaux sucres bruts du commerce, n'est-il pas permis d'espérer que les besoins toujours croissants de la consommation du sucre en rendront désormais la fabrication populaire dans toutes les campagnes, y répandront par suite les bienfaits attachés à la culture de la betterave, et que le vœu formé par Morel Vindé sera bientôt exaucé?

Du même coup, l'agriculture gagnerait le profit du meilleur des assolements et le laboureur les bénéfices hygiéniques d'une consommation qu'il ignore encore, car tandis que l'Angleterre consomme plus de 10 kilogrammes de sucre par tête et par an, l'Europe tout entière n'atteint pas à la consommation de $2\frac{1}{2}$ kilogrammes par tête et par an.

Quel que puisse être le mode de travail qui sera définitivement admis par la pratique en grand, je ne saurais trop le recommander, il faudra toujours commencer par faire arriver le bisulfite préservateur sur les sucs, au moment même où ils sont exposés au contact de l'air.

On comprend, du reste, que se basant sur les faits et les principes exposés plus haut, les industriels puissent les mettre en pratique sous diverses formes. Plus tard, je

publierai les résultats comparatifs des essais que j'espère être en mesure de continuer.

Je me borne à indiquer ici quelques-unes de ces formes :

1°. Opérer la défécation sur la pulpe elle-même.

2°. Déféquer les jus provenant des presses ou obtenus par le lavage, au moyen du bisulfite de chaux seul. Filtrer sur des filtres Taylor ou décanter après la défécation. Pousser directement à la cuite le liquide limpide ainsi obtenu, malgré le trouble qui s'y produit pendant la concentration.

3°. Déféquer par le bisulfite de chaux. Filtrer ou décanter. Évaporer à 25 degrés Baumé. Filtrer une seconde fois. Pousser à la cuite.

4°. Déféquer par le bisulfite de chaux. Filtrer ou décanter. Évaporer à 25 degrés Baumé. Filtrer. Ne pousser la cuite que vers 38 degrés Baumé. Placer le sirop à l'étuve pour opérer par la cristallisation lente par la méthode de M. Crespel-Delisse.

5°. Opérer la préservation des pulpes par une faible dose de bisulfite. Déféquer à la chaux, par la méthode ordinaire. Filtrer ou passer sur noir. Ajouter ensuite du bisulfite de façon à obtenir un liquide neutre ou légèrement acide. Évaporer à 25 degrés Baumé. Filtrer. Pousser à la cuite.

Dans tous ces cas on obtiendrait de bons résultats, si l'on pouvait faire rentrer les sirops d'égouts dans les chaudières à déféquer. Bien entendu qu'on serait obligé de scinder ce travail après quelques opérations.

6°. Déféquer par le bisulfite. Filtrer ou décanter. Amener les jus vers 25 degrés Baumé. Les neutraliser ou les rendre légèrement alcalins. Passer sur noir et suivre ensuite le travail comme on le fait dans les anciens procédés.

7°. Faire arriver une dissolution faible de bisulfite de chaux sur la râpe. Opérer la défécation à la chaux. Reprendre ensuite le travail ordinaire.

Avant de terminer, qu'il me soit permis de rappeler en peu de mots les travaux des savants ou des industriels qui, à ma connaissance, m'ont précédé dans la voie où je me suis engagé.

C'est à Proust, dont le nom demeurera attaché d'une manière si honorable à l'histoire du sucre, que nous avons tous emprunté notre point de départ. Indépendamment de l'emploi bien connu qu'il avait fait du mutisme par le sulfite de chaux pour opérer l'extraction du sucre de raisin, ce chimiste illustre indique dans le *Journal de Physique* de 1810, l'application du sulfite de chaux pour le jus de la canne, de l'érable, etc., etc. C'est donc à lui qu'il faut reporter tout l'honneur de la découverte. Tôt ou tard son opinion doit triompher; mon bonheur serait de l'avoir dégagée de quelques difficultés, et de l'avoir fait accepter par la pratique.

Quelques expérimentateurs entrèrent dans cette voie.

M. Drapiez, en 1811, employa l'acide sulfureux.

M. Perpère échouait, en 1812, en se servant du même acide.

M. Jordan de Haber a proposé l'acide sulfureux pour les *cossettes*; mais il emploie indistinctement l'acide sulfureux, l'acide sulfurique ou la chaux.

M. Boutin a pris un brevet pour l'emploi du sulfite d'alumine, en 1846; l'usage de ce sel avait déjà été indiqué par M. Stollé dans un brevet pris en 1838.

Enfin, en 1848, M. Meige a pris un brevet, de son côté, pour l'emploi de l'acide sulfureux et du sulfure de calcium, déjà proposé jadis par Meiret, de Reims, pour le sucre de raisin.

Dans cette rapide énumération, j'ai omis à dessein deux brevets très-détaillés sur l'emploi de l'acide sulfureux et des sulfites; l'un de M. Dubrunfaut, en date de 1829, l'autre de M. Stollé, en date de 1838.

Personne n'admettra, je l'espère, que j'aie eu l'intention

de mettre en oubli les expériences d'un homme aussi digne de considération que M. Dubrunfaut. Une chose m'étonne, c'est que sa pénétration ne lui ait pas fait saisir le point par lequel plusieurs de ses procédés étaient en défaut.

Le brevet de M. Dubrunfaut est imprimé dans le tome XXVII des *Brevets expirés;* au lieu de le discuter, je préfère y renvoyer le lecteur, qui jugera par lui-même.

Le brevet de M. Stollé est imprimé dans la collection des *Brevets expirés*, tome LXVII. Les fabricants et les chimistes sauront apprécier de suite en quoi nous différons, M. Stollé et moi; ils apprécieront à leur juste valeur quel est notre point de départ; ils verront sur quels faits nous nous basons.

Du reste, loin de moi la pensée de revendiquer les principes du mutisme appliqué à la canne à sucre et à la betterave. Je reconnais qu'ils appartiennent tous à Proust, et que nous n'avons fait que le suivre. Il restait quelque chose à faire pour rendre pratique l'idée heureuse et originale de ce grand chimiste en ce qui concerne le sucre de la canne et de la betterave; si j'y suis parvenu, que tout l'honneur en revienne à Proust.

ANALYSES DE QUELQUES COMPOSÉS FORMÉS D'OR ET D'ARGENT;

PAR M. A. LEVOL.

J'ai eu, depuis une vingtaine d'années, à analyser avec toute la précision que comportent les procédés de l'art de l'essayeur, un assez grand nombre d'échantillons d'or natif, minéral dans lequel l'or est, comme chacun sait, le plus généralement, allié d'argent. La question de savoir si ces deux métaux y existent en proportions définies paraissant encore controversée, je pense qu'il ne sera pas inutile de faire connaître les résultats de ces analyses, d'autant mieux qu'ils

ont été déterminés dans un intérêt purement commercial, et, conséquemment, en dehors de toute préoccupation systématique sous le point de vue de la science.

	COMPOSITION					
	analytique (1).				théorique (2).	
Première analyse. Or en poudre du Sénégal.	Or. . . .	845,0	Or.	847	Au^{6} =	846
	Argent.	153,0	Argent.	153	Ag =	154
	Cuivre.	2,0	"	"		"
Deuxième analyse. Or en petites paillettes du Sénégal.	Or. . . .	868,0	Or.	876	Au^{8} =	880
	Argent.	113,0	Argent.	124	Ag =	120
	Cuivre.	9,0	"	"		"
Troisième analyse. Or en poussière très-ténue de l'Amérique septentr.	Or. . . .	910,0	Or. . . .	913	Au^{12} =	916
	Argent.	87,0	Argent.	87	Ag =	84
	Cuivre.	3,0	"	"		"
Quatrième analyse. Une très-petite pépite d'or de la Californie.	Or. . . .	927,0	Or. . . .	930	Au^{14} =	927
	Argent.	69,0	Argent.	70	Ag =	73
	Cuivre.	4,0	"	"		"
Cinquième analyse. Or du Sénégal en grains irréguliers assez gros.	Or. . . .	940,0	Or.	941	Au^{18} =	942
	Argent.	58,5	Argent.	59	Ag =	58
	Platine	1,5	"	"		"
Sixième analyse. Grosse pépite.	Or. . . .	983,0	. . . .	. .	Au^{58} =	981
	Argent.	17,0	. . . .	. .	Ag =	19

Septième analyse.

Une couronne, en or repoussé, trouvée dans un cercueil gaulois et que l'on présumait provenir d'or vierge, donna exactement le même titre que cette dernière pépite (3).

(1) Les première, deuxième, troisième, cinquième et sixième analyses ont été faites sur l'or préalablement fondu sous le borax; les autres, sans fusion préalable des échantillons.

(2) Les calculs sont établis sur 1227,48 pour l'équivalent de l'or et sur 1349,01 pour l'équivalent de l'argent.

(3) M. Boussingault cite un échantillon d'or natif de Bacaramanga, qui paraîtrait aussi se rapporter à cette espèce; il avait donné à l'essai :

Or. 98
Argent. 2

Les différents résultats que je viens de rapporter avaient

été obtenus successivement comme je l'ai dit, dans le cours d'une vingtaine d'années, sans que j'eusse cherché s'ils satisfaisaient ou non à la loi des proportions définies; et, lorsque tout récemment je m'avisai de les calculer sous ce rapport, je fus frappé du degré d'approximation auquel je parvins. Cette circonstance m'engagea à calculer de même des résultats d'expériences que j'avais faites, il y a quelques années, pour un autre objet, et qui consistaient à provoquer le rochage de divers alliages d'argent et d'or dans le but d'étudier le phénomène du rochage en lui-même. De ce travail, qui a été inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, tome XV, page 55), il résultait :

1°. Que, contrairement à ce qu'on croyait, tout alliage d'argent et d'or, pourvu que l'or n'y domine point, est susceptible d'éprouver le rochage ;

2°. Que la partie rochée est toujours moins riche en or que la masse restante.

Le calcul de ces expériences conduit aux formules suivantes :

	PARTIE ROCHÉE.			MASSE RESTANTE.		
	Analyse.		Formule.	Analyse.		Formule.
1er alliage	Argent.	902	Ag^{17} = 903	Argent..	863	Ag^{6} = 867
	Or. ...	98	Au^{2} = 97	Or.	137	Au = 133
2e alliage	Argent.	962	Ag^{24} = 963	Argent..	941	Ag^{29} = 941
	Or. ...	38	Au = 37	Or......	59	Au^{2} = 59
3e alliage	Argent.	958	Ag^{21} = 958	Argent..	938	Ag^{14} = 939
	Or.. ..	42	Au = 42	Or	62	Au = 61
4e alliage	Argent.	951	Ag^{18} = 951	Argent..	930	Ag^{12} = 929
	Or. ...	49	Au = 49	Or.	70	Au = 71

On voit que la première série d'analyses rapportées dans ces tableaux, tend à confirmer la manière de voir d'après

laquelle on admet que l'or et l'argent existent en proportions définies dans l'or argentifère, et la seconde série semble indiquer qu'il en est de même à l'égard de l'argent aurifère, résultat déjà pressenti par M. Boussingault dans son premier Mémoire sur cette question; toutefois il ne faut pas se faire illusion sur certains résultats de cette seconde série. Pour des motifs faciles à apprécier, et ne cherchant que la vérité, je n'ai cru devoir passer sous silence aucune de mes analyses; mais on voit bien que l'or entre pour une si faible proportion dans quelques-uns de ces alliages, par exemple dans la partie rochée du deuxième et du troisième, que, pour une différence de 4 millièmes seulement de l'un à l'autre, le calcul conduit cependant à des formules qui diffèrent de 2 équivalents sur l'argent. Pour tâcher d'écarter cette cause d'incertitude, qui, du reste, n'existe pas au même degré pour mes autres analyses d'argent aurifère, j'ai fait rocher un nouvel alliage beaucoup plus riche d'or : celui-ci, sur 1 000 parties, renfermait environ $\frac{3}{4}$ d'argent et $\frac{1}{4}$ d'or pur; ce rapport, qui est celui de l'inquartation, a été choisi à dessein, afin que le départ pût se faire exactement sans aucune addition d'argent qui, en compliquant l'analyse, aurait pu jeter des doutes sur sa précision.

Voici le résultat de cette expérience :

PARTIE ROCHÉE.			MASSE RESTANTE.		
Analyse.		Formule.	Analyse.		Formule.
Argent......	778	$Ag^{12} = 781$	Argent.....	732	$Ag^{6} = 733$
Or........	222	$Au^{4} = 219$	Or........	268	$Au^{2} = 267$

Que faut-il conclure de l'ensemble de ces résultats?

On sait que douze variétés d'or argentifère analysées par M. Boussingault ont été divisées par lui en sept espèces

satisfaisant aux lois des proportions multiples ; parmi mes analyses, il n'y en a que trois qui se rapportent à ces sept espèces : il paraîtrait donc y avoir, entre l'or et l'argent, un nombre illimité de composés en proportions atomiques, parmi lesquels il s'en trouve dans des rapports peu admissibles suivant les lois ordinaires des proportions définies ; tels sont, par exemple,

$$Au^{58} + Ag, \quad Ag^{17} + Au^{2}, \quad Ag^{29} + Au^{2}, \quad Ag^{13} + Au^{4},$$

Mais il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici de l'or et de l'argent, c'est-à-dire de deux corps isomorphes ; c'est ce qui m'a déterminé à conserver ces trois dernières formules, qui se rapprochent mieux du résultat de l'analyse que

$$Ag^{8} + Au, \quad Ag^{14} + Au, \quad Ag^{3} + Au \ (*),$$

encore bien que celles-ci aient sur les premières l'avantage d'une plus grande simplicité, par cette raison que, lorsqu'il s'agit de substances isomorphes,

$$Ag^{17} + Au^{2}, \quad Ag^{29} + Au^{2}, \quad Ag^{13} + Au^{4}$$

ne me paraissent pas plus invraisemblables que

$$Au^{58} + Ag, \text{ etc.}$$

Ne semblerait-il pas, d'après ces résultats, et aussi d'après quelques autres considérations, que l'énoncé de l'un des caractères de l'isomorphisme ne devrait pas être qu'il permet l'union des corps isomorphes dans des proportions quelconques, mais bien dans des rapports qui, pour s'écarter assez souvent de la simplicité ordinaire des combinaisons définies, n'en demeurent pas moins atomiques.

Quoi qu'il en soit, il me paraît établi, par des faits nombreux, que, généralement, l'or et l'argent se rencontrent à l'état naturel combinés en proportions telles, qu'elles peu-

(*) $Ag^{8} + Au = \begin{cases} \text{Arg} & 898 \\ \text{Or} & 102 \end{cases}$ $Ag^{14} + Au = \begin{cases} \text{Arg} & 939 \\ \text{Or} & 61 \end{cases}$ $Ag^{3} + Au = \begin{cases} \text{Arg} & 767 \\ \text{Or} & 233 \end{cases}$

vent se traduire en formules atomiques, et que même certaines influences, comme par exemple celle du rochage, peuvent déterminer, dans une masse d'argent aurifère en fusion, la production de plusieurs combinaisons variées qui paraissent être en proportions atomiques.

MÉMOIRE SUR LA COMPOSITION ET LES FORMES CRISTALLINES DES NITRATES DE PROTOXYDE DE MERCURE;

PAR M. C. MARIGNAC.

(Lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 19 avril 1849.)

Plusieurs auteurs se sont occupés de l'étude des nitrates mercureux, et, malgré cela, leur description est encore assez incomplète pour qu'il soit impossible, lorsqu'on a préparé l'un de ces sels, de savoir au juste quelle est la combinaison que l'on a obtenue.

Cette incertitude tient en grande partie à l'indifférence que mettent la plupart des chimistes à la description exacte et détaillée des formes cristallines des combinaisons dont ils déterminent la composition. Cette description présente cependant un double intérêt, car elle offre le moyen le plus sûr et le plus commode pour faire reconnaître rapidement l'identité d'un produit avec un sel déjà décrit, et l'on ne peut guère douter que la comparaison des formes cristallines, lorsqu'on pourra l'étendre à un très-grand nombre de composés, ne conduise à des lois remarquables.

Les deux Mémoires les plus étendus que nous possédions sur les nitrates mercureux sont ceux de M. C.-G. Mitscherlich (1) et de M. J. Lefort (2). Le premier décrit trois sels

(1) *Poggend. Annalen*, 1827, tome IX, page 387.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1845; tome VIII, page 5

cristallisables sans les désigner autrement que par l'expression de prismes; le second donne bien l'indication de la forme primitive pour trois nitrates, mais cette indication seule ne suffit pas toujours pour établir l'identité de forme; d'ailleurs, je crois qu'il y a une erreur sur l'une d'elles.

Cette incertitude sur les formes cristallines n'est pas la seule cause qui m'ait décidé à publier cette Notice; en effet, si l'on compare les diverses analyses qui ont été faites de ces sels, on trouve des différences telles, qu'il est impossible de fixer leur véritable formule. Ainsi, pour nous borner aux résultats obtenus par les deux auteurs que nous avons cités plus haut, nous trouvons que M. Mitscherlich n'admet que deux nitrates distincts par leur composition, et qu'il leur assigne les formules :

$$Hg^2O, AzO^5 + 2HO,$$
$$3Hg^2O, 2AzO^5 + 3HO;$$

le second serait dimorphe. M. Lefort admet l'existence de trois nitrates distincts par leur forme et leur composition chimique, et les représente par des formules assez peu vraisemblables, savoir :

$$2(Hg^2O, AzO^5) + \tfrac{11}{2}HO,$$
$$3Hg^2O, 2AzO^5 + \tfrac{5}{2}HO,$$
$$2Hg^2O, AzO^5 + 2HO.$$

Ainsi ces deux chimistes ne sont d'accord sur aucun point.

Je vais décrire successivement les différents sels que j'ai pu obtenir, et après avoir établi leur composition telle qu'elle résulte de mes analyses, je chercherai à montrer leur correspondance avec les sels décrits par MM. Mitscherlich et Lefort. Mais je commencerai par indiquer la marche que j'ai suivie pour la préparation et pour l'analyse de ces nitrates.

Le moyen qui m'a paru le plus simple pour obtenir la

série, aussi complète que possible, des nitrates mercureux, consiste à faire agir à une douce chaleur de l'acide nitrique étendu de deux à trois fois son volume d'eau sur un excès de mercure métallique. L'action, d'abord assez vive, se ralentit peu à peu; si l'on décante alors la dissolution chaude et fortement acide, elle laisse déposer par le refroidissement d'assez gros cristaux prismatiques. On choisit les mieux formés pour en faire l'étude et l'analyse, puis on fait chauffer le reste avec les eaux mères et du mercure en excès. Au bout de quelque temps on décante encore le liquide, qui laisse déposer de nouveaux cristaux par refroidissement. On continue cette opération jusqu'à ce que l'on reconnaisse que les cristaux qui se forment sont toujours les mêmes. J'ai répété plusieurs fois cette série d'opérations, et je n'ai jamais obtenu que trois sortes de cristallisations différentes; mais souvent on passe immédiatement de la première forme à la troisième, ce qui indique que les cristaux de la deuxième espèce sont plus difficiles à obtenir : peut-être leur formation dépend-elle en partie du degré de concentration des liqueurs. Il est même arrivé une fois que le même liquide a donné, par son refroidissement, d'abord des cristaux de la troisième forme, puis, plus tard, des cristaux de la première forme, qui se sont déposés sur les premiers, sans que j'aie pu y découvrir trace des cristaux appartenant au composé intermédiaire. Il m'a semblé que celui-ci se formait, en général, dans des dissolutions assez concentrées.

Pour établir avec sûreté la composition des nitrates de mercure, il est indispensable d'en doser directement l'eau et l'acide azotique, ou, ce qui revient au même, l'azote. En effet, ces deux éléments ne formant jamais qu'une très-faible proportion du poids total du sel, si l'on détermine l'un d'eux par différence, toute l'erreur de l'analyse portant sur ce dosage pourra s'élever à une fraction considérable du poids réel de cet élément, et introduire une erreur dans la formule.

La détermination de l'acide azotique se fait avec une

grande précision par le dosage de l'azote à l'état de gaz, comme pour les analyses organiques, sauf qu'on n'a pas besoin d'oxyde de cuivre; mais seulement de cuivre métallique dans le tube à combustion. On peut suivre la méthode de M. Dumas dans toute sa rigueur, mais le plus souvent j'ai employé un procédé plus simple qui me permettait de doser l'eau et l'azote dans une même expérience.

Le sel à analyser était introduit au fond d'un tube à analyse qu'on achevait de remplir avec du cuivre métallique très-poreux, et auquel s'ajustait un tube en U, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; puis un tube recourbé conduisait les gaz sous une cloche graduée qu'on pouvait élever ou abaisser à volonté et qui plongeait dans une grande éprouvette remplie de mercure : c'est l'ancien appareil employé par M. Gay-Lussac. A la fin de l'expérience on laisse complétement refroidir l'appareil, puis on mesure l'augmentation de volume de l'air contenu dans la cloche et l'accroissement du poids du tube en U, on a ainsi l'azote et l'eau.

On peut faire quelques objections fondées contre cette méthode; mais je me suis assuré qu'avec quelque soin elle peut fournir des résultats d'une exactitude satisfaisante. Voici en effet les causes d'erreur :

1°. L'appareil étant plein d'air au commencement de l'opération, une partie de l'oxygène de l'air contenu dans le tube d'analyse doit être absorbée par le cuivre lorsqu'on fait rougir ce tube, d'où résulte une diminution dans le volume total des gaz. Mais il est facile d'opérer, dans un tube d'analyse un peu étroit, contenant, lorsqu'il est plein de matière, 10 à 12 centimètres cubes d'air, la décomposition d'une quantité de nitrate de mercure qui produise 80 à 120 centimètres cubes d'azote. Cet air est en partie chassé avant que le cuivre s'oxyde, en sorte qu'on ne peut pas admettre qu'il résulte de cette cause une erreur de plus de 2 centimètres cubes, c'est-à-dire environ 2 pour 100 du

volume total de l'azote; et comme celui-ci s'élève au plus à 5 pour 100 dans les nitrates mercureux, on voit que cette erreur ne peut s'élever en maximum qu'à 0,1 p. 100 de sel, ce qui ne peut évidemment rien changer aux formules. Je crois d'ailleurs qu'il y a, dans la nature même de ces sels, une circonstance que l'on ne peut éviter, et qui doit faire plus que compenser cette erreur; c'est que chacun d'eux ne se forme que dans une dissolution plus acide, dont il est impossible qu'il ne reste pas quelque trace.

2°. Pour déterminer le volume de l'azote, il faut laisser refroidir le tube d'analyse sans y faire passer un courant de gaz sec, et l'on peut craindre qu'il n'y reste une partie de l'eau. D'abord rien n'empêche, après que l'on a mesuré le volume de l'azote, de chauffer de nouveau le tube d'analyse, et d'y faire passer un courant d'air sec pour en balayer toute l'humidité et l'amener dans le tube en U. C'est ce que j'ai fait dans mes premières expériences; mais je me suis aperçu que cette précaution était tout à fait superflue. En effet, lorsqu'on chauffe peu à peu les nitrates de mercure, ils perdent d'abord leur eau avec une partie de leur acide et laissent un composé jaune, anhydre (sous-nitrate ou nitrite?), qui ne se décompose que sous l'influence d'une plus forte chaleur, et dégage alors l'azote sec qui chasse ainsi complétement la vapeur qui s'était formée au commencement. Plus tard, l'oxyde mercurique se décompose à son tour, le mercure réduit en vapeur remplit tout le tube, et contribue ainsi à chasser les gaz contenus dans le tube d'analyse et à les faire passer dans le tube en U.

3°. On pourrait craindre enfin que des vapeurs mercurielles ne fussent entraînées jusque dans le tube destiné à recevoir l'eau. C'est ce qui arriverait sans doute si le mercure se volatilisait en même temps que l'azote et la vapeur d'eau se dégagent; mais si l'on a soin de chauffer peu à peu, mais simultanément dans toute son étendue, la por-

tion du tube qui renferme le sel, on parvient très-facilement à partager la décomposition en trois périodes : dans la première se dégage de l'azote accompagné de vapeur d'eau, comme je viens de l'expliquer, dans la seconde de l'azote sec, et dans la troisième le mercure distille seul. Sa vapeur, n'étant entraînée par aucun courant de gaz, se condense très-bien dans le petit espace réservé entre le bouchon du tube d'analyse et la colonne de cuivre. Il ne m'est que rarement arrivé d'observer un très-léger dépôt, semblable à une fine poussière grise, dans le petit tube coudé qui est fixé au tube en U; ce dépôt ne s'étendait pas au delà de la partie de ce tube qui était engagée dans le liége, et il était facile de l'en nettoyer avec une barbe de plume avant que de le peser.

Ainsi cette méthode d'analyse, qui est très-simple, me paraît aussi fort exacte. L'erreur la plus probable, suivant moi, est un excès dans le poids de l'eau, résultant de la difficulté d'éviter toute trace d'humidité dans le tube et surtout dans le cuivre poreux. On l'éviterait sans doute en faisant traverser le tube préparé par un courant d'un gaz sec avant que de procéder à l'analyse, mais cela compliquerait l'appareil. Cette erreur d'ailleurs ne doit pas être très-considérable.

La détermination de l'azote et celle de l'eau suffisent à la rigueur pour fixer la composition des nitrates mercureux, cependant j'ai cherché aussi à doser l'oxyde de mercure. J'ai d'abord essayé la réduction, soit par le protochlorure d'étain, soit par l'acide hypophosphorique, mais je n'ai obtenu que des résultats variables et toujours trop faibles. Le procédé auquel je me suis arrêté consiste simplement à chauffer ces sels jusqu'à leur conversion complète en oxyde mercurique dont le poids permet de calculer celui du mercure ou de l'oxyde mercureux. Si l'on opère dans des creusets ou des capsules, on trouve toujours une perte, parce qu'on n'a pas un signe certain pour juger si

l'opération est terminée; mais on parvient à des résultats très-précis en faisant cette décomposition dans un tube de verre étiré à l'une de ses extrémités en une longue pointe recourbée qu'on fait plonger dans de l'eau, et lié par l'autre à un tube desséchant qui amène un courant d'air envoyé par un gazomètre. Pendant toute la durée de la calcination on fait passer un courant d'air très-faible qui facilite l'entraînement des vapeurs acides; puis, lorsque le changement de couleur de la matière contenue dans le tube annonce que l'opération approche de son terme, il suffit de fermer de temps en temps le robinet du gazomètre pour voir à l'extrémité effilée qui plonge dans l'eau s'il se dégage encore des produits gazeux. Il est facile ainsi d'obtenir la décomposition complète du sel sans dépasser la température nécessaire pour cela.

Nitrate mercureux neutre.

J'appelle nitrate neutre, avec presque tous les chimistes, celui dans lequel le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est de 1 : 5. M. Lefort l'a appelé *nitrate biatomique acide:* il est vrai qu'il a une réaction acide; mais si l'on voulait suivre ce caractère, il faudrait changer la nomenclature de presque tous les sels.

Ce sel est celui qu'on obtient à la première cristallisation. Ses cristaux sont quelquefois assez gros; leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal oblique, mais en général les faces du prisme sont très-raccourcies et les cristaux offrent l'aspect d'un octaèdre à base rectangulaire, ayant assez d'analogie avec un rhomboèdre basé. Dans quelques cas rares ils se sont présentés en prismes très-allongés.

Ils sont parfaitement incolores, assez friables. Leur structure est souvent feuilletée, ce qui m'a paru résulter plutôt de la formation successive de plusieurs couches super-

posées, comme dans le wolfram, le quartz capuchonné, etc., que d'un véritable clivage. Ils s'effleurissent peu à peu dans un air sec, cependant j'en ai vu qui conservaient assez longtemps leur éclat dans le laboratoire. Ils renferment beaucoup d'eau mère interposée; car, même après quelques jours d'exposition à l'air, ils humectent le papier sur lequel on les écrase, en sorte que leur analyse ne peut conduire à des résultats exacts si l'on ne prend la précaution de les pulvériser et de dessécher leur poudre en la comprimant entre des feuilles de papier à filtre.

Description cristallographique. — La forme la plus fréquente est représentée dans la *fig.* 1, *Pl. II;* les faces dominantes sont celles de l'octaèdre rectangulaire *t*, *τ*, *l*, *l*. La *fig.* 2 montre la position de deux facettes *μ* qui ne se présentent que rarement; enfin la *fig.* 3 représente l'allongement que prennent quelquefois les cristaux qui sont très-minces. J'ai choisi pour forme primitive un prisme oblique symétrique, formé par les faces prismatiques MM et par une face P qui ne se trouve pas dans les cristaux, mais qui serait la base de l'octaèdre rectangulaire *t*, *τ*, *l*, *l*; en sorte que l'angle du prisme est de 83°40′ et l'inclinaison de la base sur l'axe de 103°47′ ½.

Voici, du reste, le tableau comparatif des angles calculés sur cette forme primitive et des angles mesurés; ceux-ci sont le résultat moyen d'un grand nombre de mesures :

		Angles calculés (1).	Angles observés.
MM	=	83°.40′. 0″	83°.40′
TM	=	131.50. 0	131.50
TP	=	103.47.30	»
T*t*	=	134.45. 0	134.45
Tτ	=	63.25. 0	63.29
*t*τ	=	108.40. 0	108.40
ll	=	102. 2.20	102. 5
T*l*	=	100.40.50	100.43
M*t*	=	118. 0.20	118. 3
M*l* (sur *t*)	=	69.48.40	69.52
tl	=	131.48.20	131.48
M*l*	=	126.19.10	126.19
Mτ	=	72.38. 0	72.34
Lτ	=	126.18.50	126.18
μμ	=	106.37. 0	0.00
Lμ	=	126.41.30	126 environ.

J'ai dit que ces cristaux offraient quelquefois l'apparence de rhomboèdres basés; en effet, la face *t* est à peu près également inclinée sur les trois faces T, *l* et *l* qui l'entourent, et l'angle de *l* sur *l* (102°2′) se rapproche beaucoup des angles de T sur *l* (100°41′). Les faces M, M et τ se présentent alors comme appartenant à un rhomboèdre inverse plus aigu. Mais cette symétrie apparente autour de la face *t* ne peut se soutenir devant des mesures exactes.

Analyse. Le sel soumis à l'analyse avait été pulvérisé, comprimé entre des feuilles de papier à filtre, puis desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

I. 1gr,652 de matière ont donné 0,009 d'eau et azote à 14 degrés et 0m,731, 80cc = 0gr,9194.

(1)
$M = a : b : \infty c$, $l = \infty a : b : \infty c$,
$T = a : \infty b : \infty c$, $l = \infty a : b : c$,
$t = a : \infty b : c$, $\mu = a : b : - c$.
$\tau = a : \infty b : -$

II. $1^{gr},105$ de matière ont donné 0,906 d'oxyde mercurique.

III. $2^{gr},920$ de matière ont donné 2,401 d'acide mercurique.

		Calculé.	Trouvé.	
Hg^2O..........	2600	79,39	78,95	79,18
Az............	175	5,34	5,56	
O^5............	500	15,27	»	
HO...........	»	»	0,54	
	3275	100,00		

La proportion d'eau est trop faible pour qu'on puisse la regarder comme essentielle. Ce sel desséché dans le vide sec est donc l'azotate neutre et anhydre. La quantité d'eau contenue dans le sel cristallisé a été déterminée à diverses reprises par la dessiccation dans le vide; on l'a trouvée de 6,97, 6,69, 6,53, ce qui correspond à 2 équivalents d'eau. On a en effet :

Hg^2..........	2600	74,29
AzO^5.........	675	19,28
2HO.........	225	6,43
	3500	100,00

Cette formule est exactement la même que celle qu'avait obtenue M. Mitscherlich. Elle s'éloigne beaucoup au contraire de celle de M. Lefort; il admet en effet dans le sel cristallisé $2(Hg^2AzO^6) + \frac{11}{2}HO$, et dans le sel desséché sur l'acide sulfurique $2(Hg^2O, AzO^5) + HO$. Il est à remarquer que, tandis que pour tous les autres sels il donne le détail du dosage de l'eau, il ne donne pour celui-ci que le poids de l'eau perdue par la dessiccation sur l'acide sulfurique, poids qui diffère peu de celui que j'ai obtenu. Rien n'indique, dans son Mémoire, sur quel fait il s'appuie pour admettre de l'eau dans le sel desséché.

Il est un autre point sur lequel nous sommes aussi en désaccord; il est relatif à la forme cristalline de ce sel. M. Lefort l'a décrit en effet comme cristallisant en rhom-

boèdres obtus basés. J'ai déjà montré plus haut qu'en effet la forme des cristaux s'éloigne peu, pour un certain nombre de faces, de celle d'un rhomboèdre. Toutefois, sachant que la détermination des cristaux obtenus par M. Lefort avait été faite par un minéralogiste exercé, M. Des Cloizeaux, j'aurais conservé des doutes sur l'identité de ce sel avec le mien, si je n'eusse appris de M. Des Cloiseaux luimême que les cristaux qu'il avait eus à sa disposition étaient très-peu nets et fort incomplets, en sorte qu'il n'avait pu prendre que des mesures approchées et sur une partie des faces seulement. Il a bien voulu me communiquer ses mesures originales, et elles n'établissent point une différence sérieuse entre ses cristaux et les miens. Je reste donc convaincu que nous avons analysé la même combinaison.

Nitrate mercureux $\frac{4}{3}$ basique.

Ce sel se présente le plus souvent sous la forme d'aiguilles aplaties, quelquefois cependant en prismes assez nets, mais toujours longs et minces. Ses cristaux sont parfaitement incolores, brillants et limpides; ils ne s'effleurissent point à l'air, ni par la dessiccation dans le vide. Dans une étuve à 100 degrés, ils se conservent pendant quelque temps sans s'altérer et sans changer de poids, mais à la longue cependant ils s'altèrent, jaunissent et diminuent de poids.

Leur forme est celle d'un prisme rhomboïdal droit de 83°52′, fort aplati par de larges troncatures sur les arêtes obtuses. Ces cristaux sont toujours basés et ne portent souvent pas d'autres modifications. Quelquefois cependant on trouve quelques facettes additionnelles, mais en général peu développées; les plus fréquentes sont les faces *n* sur les angles aigus de la base. La *fig.* 4 représente la forme la plus simple et la plus fréquente, elle domine dans tous les cristaux; les *fig.* 5 et 6 montrent la position des diverses modifications que j'ai observées.

	Angles calculés (1).	Angles observés.
MM..........	= 80°.52′. 0″	83°.52′
ML..........	= 138. 4. 0	138. 4
NN...... ...	= 121.48. 0	121.40
MN..........	= 161. 2. 0	160.58
P*n*	= 136.27 50	136.22
nn	= 140.51.20	140.52
nn sur *l*......	= 105.59.40	105.47
M*n*..........	= 130.38.50	130.38
P*r*......... .	= 120. 7.20	0. 0
rr	= 153 10 50	153. 0
M*r*..........	= 136.50. 0	0. 0
nr...........	= 160.34. 0	160.30
L*l*....	= 114.48.10	114.40
ll	= 130.23.40	130.20
ln....	= 142.59.50	142.55

Analyse. Le sel soumis à l'analyse était pulvérisé et desséché dans le vide sec, opération qui ne lui fait perdre que quelques traces d'eau hygrométrique.

I. 2gr,020 de matière ont donné 0,027 d'eau et azote à 16 degrés et 0m,727, 80cc = 0gr,0908.

II. 3gr,004 de matière ont donné 0,038 d'eau et azote à 16 degrés et 0m,730, 112cc = 0gr,1281.

III. 9gr,313 de matière ont donné 0,100 d'eau et azote saturé d'eau à 16 degrés et 0m,739, 345cc = 0gr,3925.

IV. 8gr,830 de matière ont donné 7,563 d'oxyde mercurique.

		Calculé.	Trouvé.		
4Hg²O...	10400,0	82,95	82,48	»	»
3Az......	525,0	4,19	4,49	4,27	4,21
3O⁵......	1500,0	11,96	»	»	»
HO......	112,5	0,90	1,33	1,26	1,07
	12537,5	100,00			

Les résultats obtenus s'accordent très-bien avec la formule que j'ai adoptée, tandis qu'on ne peut les faire accorder avec aucune autre formule plus simple. C'est pour éta-

(1) M = a : b : ∞c, r = $\frac{1}{2}a$: $2b$: c,
N = a : $2b$: ∞c, l = ∞a : $2b$: c.
n = a : $2b$: c.

blir cette formule avec certitude que j'ai employé une quantité de matière très-considérable dans l'analyse III, ce qui m'a forcé à recueillir l'azote sur la cuve à eau.

Du reste, la formule qui représente cette composition est moins compliquée qu'elle ne le paraît au premier abord; elle peut s'écrire ainsi :

$$3(Hg^2O, AzO^5) + (Hg^2O, HO),$$

et la composition du sel suivant lui donne une plus grande probabilité.

M. Mitscherlich ne paraît pas avoir obtenu ce sel, à moins qu'on n'admette que ce soit l'un des deux sels qu'il considère comme isomériques et dimorphes, et auxquels il attribue la formule

$$3Hg^2O, 2AzO^5 + 3HO.$$

Le poids qu'il trouve pour l'oxyde mercureux (82,83) s'accorderait très-bien avec cette hypothèse, mais il faudrait supposer une erreur bien forte sur le dosage de l'acide nitrique, car il a obtenu en moyenne 14,19 pour 100, tandis que ma formule en exige 16,15.

M. Lefort a évidemment préparé ce sel, c'est celui qu'il désigne sous le nom de *nitrate intermédiaire*; les mesures prises par M. Des Cloizeaux sur ses cristaux et qu'il a bien voulu me communiquer, établissent parfaitement cette identité. La formule adoptée par M. Lefort,

$$3Hg^2O, 2AzO^5 + \tfrac{3}{2}HO,$$

diffère sensiblement de la mienne; mais, si l'on consulte les résultats mêmes de ses analyses, on voit que les nombres qu'il a obtenus pour le dosage du mercure et de l'azote s'accordent mieux avec la nouvelle formule que je propose qu'avec la sienne. En effet, il a trouvé en moyenne :

Mercure..........	79,67 pour 100.
Azote............	4,05

Ma formule exige...	79,76	la sienne...	79,52
Idem.........	4,19	*Idem*....	3,71

Le dosage de l'eau, seul, s'éloigne beaucoup, car M. Lefort en trouve 2,55 à 2,88, mais elle n'a pas été déterminée directement.

Nitrate mercureux $\frac{5}{3}$ basique.

Ce sel est le plus facile à préparer, car on l'obtient toutes les fois que l'on fait bouillir pendant plusieurs heures les dissolutions ou les eaux mères des sels précédents sur du mercure en excès, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Il se dépose, par le refroidissement, en cristaux prismatiques qui sont quelquefois très-volumineux; j'en ai eu qui avaient près d'un pouce de longueur. Il se forme aussi lorsqu'on laisse les cristaux des sels précédents, à la température ordinaire, en contact avec leurs eaux mères et du mercure métallique; peu à peu ces cristaux changent de forme et donnent les gros cristaux durs et brillants du sel qui nous occupe actuellement.

Ce sel est parfaitement incolore, comme les précédents; il ne s'altère point dans le vide sec, ni dans une étuve à 100 degrés, sauf par un séjour très-prolongé.

Sa forme cristalline appartient au prisme oblique non symétrique, et ses modifications sont extrêmement nombreuses. Il n'y a rien de constant dans la forme dominante, le développement des divers systèmes de faces étant très-variable, en sorte qu'il faut souvent une très-longue étude pour constater l'identité des cristaux obtenus dans des préparations différentes. La *fig.* 8 se rapporte à une forme qui s'est reproduite dans un grand nombre de préparations et où l'allongement du prisme a toujours lieu dans la même direction, c'est ce qui m'a décidé dans le choix de ce prisme. La *fig.* 7 offre la réunion sur un seul cristal de la plupart des faces que j'ai observées.

Voici le tableau comparatif des angles observés et des angles rectifiés par le calcul. J'ai réuni par des accolades

les divers angles appartenant à des zones communes ; la position des faces correspond à la *fig.* 7.

	ANGLES calculés (1).	ANGLES observés.		ANGLES calculés.	ANGLES observés.
	° ′ ″	° ′		° ′ ″	° ′
LM.....	146.26.50	146.28	*Pn*.......	132.13. 0	132.24
LT......	103.29.10	103.25	PN......	97.16. 0	97.18
LR......	68.28.40	68.34	Pν........	56.53.10	56.56
LN......	44.11.40	44.16	*Pr*.......	128.36. 0	128.40
MN.....	77.44.50	77.48	PR.......	104.48.40	104.48
Pl.......	135.56.40	135.57	L*m*......	134.15. 0	134. 3
PL......	98.28. 0	98.30	L*t*.......	103.15.30	103.18
Pλ.......	126.20.40	126.24	L*n*......	63.14.20	63.22
			Lτ²......	99.18. 0	99.35
P*m*......	134. 1.20	133.52	Lμ......	137.59.50	138. 0
PM......	107.51.30	107.49	Lτ.......	93.36.30	93.35
Pμ......	72. 8.30	71.56	Lν.......	45.24.50	0. 0
Pμ ½.....	45.58.40	45.58	Lμ ½.....	119.33. 0	0. 0
			Lτ ½.....	87.36.30	87.31
P*t*.......	146.59.10	147. 3	Tν.......	101.23. 0	101.22
P*t*²......	133.52.10	134 env.	T*m*......	135.56.30	136. 2
P*t*³......	127.33. 0	127 env.	T*l*.......	112.35.20	112.35
PT......	110.58.30	111. 2			
Pτ².....	79. 0. 0	79 env.	Tμ......	120.48.40	121. 3
Pτ.......	52.19.30	52.26	T*r*.......	144.14.40	145. 7
Pτ ½.....	27.24.50	27.22	T*n*......	126. 1. 0	125.55
			Tλ......	93.44.20	93.38

(1) M $= a : b : \infty c$, L $= \infty a : b : \infty c$,
N $= a : -b : \infty c$, R $= \frac{1}{2} a : -b : \infty c$.
T $= a : \infty b : \infty c$.

Les faces désignées par des petites lettres *l*, *m*, *t*, etc., sont placées sur les intersections de la base P avec les faces correspondantes L, M, T du prisme ; le chiffre qui les accompagne exprime la longueur de l'axe vertical correspondant à chacune de ces facettes. Les lettres grecques se rapportent aux facettes qui coupent l'axe vertical dans son prolongement inférieur.

	ANGLES			ANGLES.	
	calculés.	observés.		calculés.	observés.
	° ′ ″	° ′		° ′ ″	° ′
Nλ.....	132.22.30	132.12	$M\tau\frac{1}{2}$....	91.58.30	91.52
Nτ.....	108.29.40	108.34	Mn.....	91. 4. 0	91. 0
$N\mu\frac{1}{2}$....	73.53.10	74.30	$R\tau^2$....	135.44.30	136. 0
Nι....	112.11.20	112. 9	Rλ.....	118.44.40	118.45
Nl......	64.46.10	64.52	$R\tau\frac{1}{2}$....	97.34.40	97.38
$N\tau\frac{1}{2}$....	96.43.50	96.46	Rm.....	106. 0.50	106. 0
$N\tau^2$.....	117.43.10	117.22	$n\tau\frac{1}{2}$.....	64.50.30	64.45
Nμ.....	73. 9. 0	73. 0	$\tau\frac{1}{2}\nu$....	132.44.50	0. 0
Mι.....	128 19.20	128.19	$\tau\frac{1}{2}\lambda$....	53.14. 0	53.17
Mλ.....	62.36.10	62.44	$\tau\frac{1}{2}\mu$....	125.22.30	125.35
Mτ.....	109 52. 0	.0. 0	$\tau\frac{1}{2}l$...	54.52.20	55.30
Ml.....	140.45.50	141. 0	mλ.....	85.48.30	86. 7
			$m\tau^2$.....	111.11. 0	111.28

Analyse. Elle a été faite, comme pour le sel précédent, sur le sel pulvérisé et desséché dans le vide, ce qui ne diminue pas son poids d'une manière sensible.

I. 2^{gr},408 de matière ont donné 0,042 d'eau et azote à 15 degrés et 0^{m},730, 73^{cc} = 0^{gr},0838.

II. 3^{gr},635 de matière ont donné 0,062 d'eau et azote à 16 degrés et 0^{m},730, 110^{cc} = 0^{gr},1259.

III. Dosage de l'azote seul par la méthode de M. Dumas. 4^{gr},807 de matière ont donné : azote saturé d'eau à 13 degrés et 0^{m},746, 141^{cc} = 0^{gr},1635.

IV. 6^{gr},490 de matière ont donné 5,739 d'oxyde mercurique.

			Trouvé.		
		Calculé.			
5 Hg^2O...	13000	85,24	85,15	»	»
3 Az.....	525	3,44	3,48	3,46	3,42
3 O^5.....	1500	9,84	»	»	
2 HO.....	225	1,48	1,74	1,71	
	15250	100,00			

L'accord de l'analyse avec le calcul, particulièrement pour le dosage plusieurs fois répété de l'azote, ne peut laisser de doute sur cette formule, et l'on voit qu'elle se lie de près à celle du composé précédent ; on peut l'écrire, en effet,

$$3(Hg^2O, AzO^5) + 2(Hg^2O, HO).$$

Il renferme donc simplement 1 équivalent de plus d'hydrate mercureux.

Ce sel se forme si facilement, qu'il me semble impossible que ce ne soit pas le sel basique obtenu et analysé par M. Mitscherlich ; mais il y a entre son analyse et la mienne une différence qu'il m'est impossible d'expliquer.

M. Lefort a aussi obtenu ce sel ; il l'appelle *nitrate biatomique neutre*, et lui assigne une composition bien différente de la mienne, car il en fait un nitrate bibasique $2Hg^2O, AzO^5 + 2HO$. Cependant on trouve encore pour ce sel, comme pour le précédent, que ses dosages de l'azote et du mercure s'accordent mieux avec la formule que je propose qu'avec la sienne. En effet, il a trouvé en moyenne :

Mercure.	81,91	Les deux formules exigent également 81,97.
Azote. . .	3,30	Ma formule exige 3,44, la sienne 2,87.

Quant à l'eau, ses analyses donnent un excès considérable ; mais comme elle n'est pas déterminée directement, et que le dosage de l'azote, qui est susceptible d'une grande précision, s'accorde très-bien avec la formule indiquée par mes analyses, je crois pouvoir l'admettre avec confiance.

Nitrate mercureux bibasique.

Les trois sels précédents paraissant former une série régulière, rendaient probable l'existence d'un nitrate bibasique $(Hg^2O, AzO^5) + (Hg^2O, HO)$ qui la compléterait. Il m'a été impossible de le préparer par une ébullition prolongée, même pendant plusieurs jours, avec du mercure.

Pensant que la cause qui empêchait la formation de ce sel était peut-être son insolubilité, j'ai dû le chercher dans les produits qui résultent de la décomposition des nitrates solubles par un excès d'eau, et il paraît, en effet, s'y trouver.

Le nitrate neutre se dissout bien dans l'eau à l'aide d'une douce chaleur ; si l'on ajoute un peu d'eau, de manière cependant que le liquide ne se trouble point, il s'y forme peu à peu un précipité cristallin incolore qui m'a paru être formé par le nitrate $\frac{5}{3}$ basique. Mais si l'on y verse immédiatement une plus grande quantité d'eau, la dissolution se trouble et laisse déposer un précipité léger d'un jaune de soufre très-pur, qui paraît presque entièrement inaltérable par l'eau froide. Ce n'est que sous l'influence de lavages extrêmement prolongés que sa nuance change et passe au gris, ce qui indique une altération plus profonde et la séparation du mercure.

J'ai préparé ce sel, je l'ai lavé plusieurs fois par décantation, puis je l'ai recueilli sur un filtre où il a été lavé pendant deux ou trois heures ; enfin je l'ai séché en le laissant sur un poêle dont la température pouvait s'élever à 40 ou 50 degrés. Il avait parfaitement conservé sa couleur d'un jaune pur, et a été soumis à l'analyse.

I. $3^{gr},200$ de matière ont donné 0,066 d'eau et azote à 17 degrés et $0^{m},783$, $85^{cc} = 0^{gr},970$.

II. $4^{gr},434$ de matière ont donné 3,995 d'oxyde mercurique.

		Calculé.	Trouvé.
$2Hg^2O$....	5200,0	86,85	86,76
Az.........	175,0	2,92	3,03
O^5........	500,0	8,35	»
HO.......	112,5	1,88	2,06
	5987,5	100,00	

Il resulte de là que la première action de l'eau tend à enlever une partie de l'acide des nitrates mercureux, et à

les transformer en un nitrate bibasique sur lequel l'eau froide n'a plus qu'une action décomposante extrêmement lente. Il n'en est pas de même de l'eau chaude, car en faisant bouillir ce sel jaune avec de l'eau, il passe immédiatement au noir.

MM. Mitscherlich et Lefort n'ont pas analysé ce sel basique, parce que l'absence de cristallisation et la décomposition continue qu'il subit de la part de l'eau éloignent l'idée d'une composition bien déterminée. Cela est vrai, si l'on essaye de laver ce sel à l'eau chaude; mais à froid il se conserve assez longtemps pour qu'on puisse bien le considérer comme un composé distinct.

Du reste, mon analyse ne fait que confirmer la composition qui a été attribuée à ce sel jaune par M. R. Kane (1); seulement les analyses de ce savant laissaient quelque chose à désirer, parce qu'il s'était borné au dosage du mercure.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LES ROUGES EMPLOYÉS DANS LA PEINTURE SUR PORCELAINE;

Par M. SALVÉTAT,

Chimiste de la Manufacture nationale de porcelaine de Sèvres.

Les rouges pour peindre sur porcelaine ont dans la palette une grande importance; c'est à l'aide de ces couleurs que les peintres de figures obtiennent leurs carnations; c'est par le concours des rouges et des couleurs tirées de l'or que les fleuristes représentent les fleurs rouges et roses; les paysagistes eux-mêmes en font un usage très-fréquent.

On les prépare avec de l'oxyde de fer qu'on a soumis à une température variable, suivant le ton qu'on désire obtenir. On sait que la nuance de l'oxyde de fer varie du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXII, page 254.

rouge orangé au rouge violâtre foncé, suivant la température à laquelle on l'a porté. On mêle l'oxyde du ton demandé avec trois fois son poids du *fondant au gris* composé de borax 1, sable 2, mine orange 6, et on broie sans fondre.

Malgré la simplicité de ces dosages, et la préparation facile de l'oxyde de fer à l'état de pureté, les rouges pour porcelaine sont rangés parmi les couleurs qu'il est très-difficile d'obtenir avec toutes les qualités désirables.

Les premiers rouges de belle qualité furent faits par Dihl qui les obtint avec un oxyde qu'il faisait, dit-on, venir de Prusse; Bourgeois, habile chimiste de Paris, en fit également d'une grande beauté : mais les rouges qui ont acquis le plus de célébrité furent ceux que M. Pannetier préparait pour madame Jaquotot, et qui brillent de tout leur éclat dans les chefs-d'œuvre de cette célèbre artiste. Les peintres les plus habiles s'accordent à reconnaître à ces couleurs une vivacité de nuance, une transparence, une fusion que ne présentent pas les rouges des autres chimistes.

La série des rouges de M. Pannetier se compose de onze nuances qui se dégradent de l'orangé au gris dans l'ordre suivant :

	Nomenclature de Sèvres.		
Orangé.	N° 55.		Rouge orangé.
Rouge n° 1.	N° 56.		Rouge capucine.
Rouge n° 2.	N° 58.		Rouge sanguin.
Rouge n° 3.	N° 62.		Rouge de chair.
Rouge n° 4.	N° 63.		Rouge carminé.
Rouge n° 5.	N° 64.		Rouge laqueux.
Violet de fer n° 6.	N° 66.		Rouge violâtre pâle.
Violet de fer n° 7.	N° 66.	A.	Rouge violâtre.
Violet de fer n° 8.	N° 66.	B.	Rouge violâtre foncé.
Violet de fer n° 9.	N° 66.	C.	Rouge violâtre tr.-foncé.
Gris de fer n° 10.	N° 66.	D.	Gris de fer.

Ces nuances, depuis la première jusqu'à la dernière, forment une série de types dont on a pu approcher quel-

quefois, mais dont on est souvent resté fort éloigné, surtout dans la préparation des extrêmes; on n'a en effet, jusqu'à ce jour, rien fait qui approchât soit du rouge orangé, soit du gris de fer dont il est ici question.

J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à connaître si l'oxyde de fer seul pouvait donner cette dégradation de nuance commençant au rouge orangé n° 55 et se terminant au gris de fer n° 66 D, et dans le cas où ces nuances ne pourraient être obtenues que par des mélanges, de quelle nature étaient ces mélanges, et dans quelles proportions il convenait de les opérer. Il m'a paru utile aussi de constater s'il y avait identité complète entre le fondant employé par tous les chimistes, et celui dont M. Pannetier faisait usage; les qualités de ce dernier ne sauraient être révoquées en doute devant le savant emploi qu'en fit madame Jaquotot pendant sa brillante carrière artistique. Enfin, j'ai désiré savoir si les proportions relatives du fondant et du principe colorant étaient celles indiquées dans tous les Traités de Chimie.

Ces diverses considérations m'ont engagé à faire l'analyse des rouges de M. Pannetier, et c'est le résultat de ce travail qui m'a permis d'améliorer d'une manière notable les rouges de la palette de Sèvres, en me renfermant, du reste, dans les données analytiques que je présente ici.

I. — *Rouge orangé* (Pannetier). — N° 55. *Rouge orangé* (Sèvres).

Orangé. — Premier cercle chromatique (Chevreul).

Cette couleur correspond par sa nuance à l'*orangé* du premier cercle chromatique de M. Chevreul, je la désignerai dorénavant par cette expression.

Je ne connais aucun chimiste autre que M. Pannetier qui ait obtenu avec le fer une nuance se rapprochant autant de l'orangé normal; toutes les tentatives que j'avais

faites moi-même antérieurement à ces recherches à l'aide de l'oxyde de fer pur, me donnaient constamment une couleur trop rouge s'accordant toujours avec le rouge capucine qui suit celui dont je m'occupe maintenant. L'analyse m'a démontré qu'il y avait de l'oxyde de zinc dans l'orangé de M. Pannetier ; cette particularité explique du reste parfaitement bien le ton légèrement ocreux du rouge en question. Comparé à l'*orangé* du premier cercle chromatique de M. Chevreul, le rouge orangé de M. Pannetier est en effet faiblement rabattu, c'est-à-dire rompu par des traces de brun.

Une attaque de la couleur par l'acide hydrofluorique m'a fait découvrir dans cette composition de la silice, de l'acide borique, de la soude et de l'oxyde de plomb, constituant le fondant, et des oxydes de fer, de zinc avec des traces d'alumine, comme formant le principe colorant.

L'analyse quantitative a été faite par le procédé suivant : Une fusion préalable avec le carbonate de soude a rendu la substance entièrement soluble dans l'acide nitrique. La dissolution évaporée à siccité a donné un dépôt de silice qu'on a jeté sur un filtre, lavé, calciné et pesé.

Dans la dissolution filtrée, on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui a précipité une grande quantité de sulfure de plomb, mêlé de soufre provenant de la réduction du persel de fer par l'acide hydrosulfurique. Le sulfure de plomb lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré a été traité par l'acide nitrique fumant, calciné, imbibé de nouveau d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, recalciné et pesé. La quantité de l'oxyde de plomb a été déduite du poids du sulfate de plomb ainsi trouvé.

La liqueur débarrassée du sulfure de plomb a été neutralisée par l'ammoniaque, puis précipitée par l'hydrosulfate d'ammoniaque avec laquelle on l'a laissé en digestion pendant vingt-quatre heures, pour ne pas entraîner d'acide borique. Le sulfure de fer et de zinc ainsi obtenu, lavé à

l'eau chargée d'hydrosulfate d'ammoniaque, a été jeté sur un filtre, puis traité à chaud par l'acide chlorhydrique de concentration moyenne. On a filtré, fait bouillir avec l'acide nitrique, pour peroxyder le fer, et précipité par un excès d'ammoniaque qui a formé un volumineux dépôt d'oxyde de fer et d'alumine. Ces deux oxydes ont été séparés l'un de l'autre par les procédés connus; il n'y avait que des traces d'alumine.

La dissolution ammoniacale a été précipitée par l'hydrosulfate d'ammoniaque; le sulfure de zinc bien lavé a été redissous et précipité par le carbonate de potasse; le dépôt lavé a été calciné, puis pesé.

L'eau débarrassée des sulfures de zinc et de fer ne contenait ni chaux, ni magnésie.

On avait trop peu de matière pour doser directement l'alcali et l'acide borique; on les a dosés par différence, en considérant la perte comme du borax; on verra, par les analyses qui suivent, qu'on était fondé dans cette supposition.

On a trouvé dans cette couleur :

	Sur 0gr,3900.	Pour 100,00.
Silice..........	0,0680	17,48
Oxyde de plomb...	0,2010	51,54
Borax..........	0,0510	13,08
Oxyde de fer.....	0,0550	14,10
Oxyde de zinc....	0,0150	3,80
Alumine........	traces.	traces.
	0,3900	100,00

En formant d'après ces données un oxyde composé d'oxydes de zinc et de fer dans les proportions indiquées, j'ai pu reproduire sans peine l'orangé de M. Pannetier, avec la nuance de jaune à laquelle il ne m'avait pas encore été permis d'arriver en me servant d'oxyde de fer pur.

On mélange à cet effet des dissolutions opérées à froid dans l'acide chlorhydrique de 10 fer métallique et 5 de

zinc distillé. On précipite par le carbonate de soude, on lave, et on attend pour faire sécher que l'exposition à l'air et l'oxygène de l'eau de lavage aient fait passer à l'état de peroxyde le dépôt verdâtre obtenu au moment de la précipitation. On fait sécher, et on expose l'oxyde à une température rouge sombre; on le mêle enfin avec 1 partie d'oxyde quatrième rouge orangé pour 1 de l'oxyde zincique qui précède.

Ce dernier oxyde composé est mêlé au fondant formé de sable 1, borax fondu $\frac{3}{4}$, mine orange 3, dans la proportion de 475 parties de fondant pour 100 d'oxyde. Nous ne nous occuperons que plus loin de la comparaison de ce fondant avec le fondant aux gris, mais je ferai remarquer tout de suite que l'excès de fondant a pour but ici de favoriser encore le développement de la nuance jaune propre au silicate de plomb et de fer, dont j'ai déjà signalé la formation dans une autre circonstance. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 120.)

II. — *Rouge* n° 1 (Pannetier). — N° 56. *Rouge capucine* (Sèvres).

Quatrième rouge orangé. — Premier cercle chromatique (Chevreul).

Ce rouge, qui contient pour l'œil moins de jaune que le précédent, qui, par conséquent, se rapproche davantage du rouge pur, correspond au quatrième rouge orangé du premier cercle chromatique de M. Chevreul. C'est sous ce nom que je proposerai de le désigner. On l'obtient assez facilement avec l'oxyde de fer pur. C'est, jusqu'à ce jour, le rouge le plus orangé qu'il soit possible d'obtenir au moyen de l'oxyde de fer anhydre et pur. Je dis anhydre et pur, car l'oxyde de fer hydraté dans lequel l'eau peut être remplacée par de l'oxyde de zinc, et probablement aussi par d'autres oxydes sans que la teinte soit modifiée, même

à une température rouge vif, forme une nuance plus jaune, mais rabattue, qu'on connaît sous le nom d'*ocre*, ou *brun jaune*.

L'analyse a fait découvrir dans ce rouge les mêmes éléments que dans celui qui précède, à l'exception de l'oxyde de zinc qui manque complétement; nous avons trouvé aussi quelques traces d'alumine.

L'analyse quantitative a été dirigée en vue d'une détermination directe de la soude. Cette soude a été supposée contenue à l'état de borax; on a dû doser l'acide silicique par différence.

La matière pulvérisée a été attaquée par l'acide hydrofluorique. Les fluorures évaporés à sec ont été transformés en sulfates, et ceux-ci en sulfures par une affusion d'hydrogène sulfuré sur le mélange légèrement acidifié. On a, comme précédemment, dosé l'oxyde de plomb à l'état de sulfate; on a chassé l'excès d'hydrogène sulfuré, peroxydé le fer par un courant de chlore, puis précipité par l'ammoniaque. L'oxyde de fer a été séparé de l'alumine, comme nous l'avons déjà dit.

La liqueur, dépouillée de plomb, d'alumine et de fer, a été évaporée à sec; le résidu, fondu dans une atmosphère de carbonate ammoniacal, a été pesé. D'après le poids du sulfate de soude, on a calculé la quantité de soude, ce qui a donné un poids correspondant de borax : on n'avait découvert ni chaux ni magnésie.

On a ainsi trouvé :

	Sur 1gr,0000.	Pour 100,00.
Silice...........	0,1660	16,60
Oxyde de plomb..	0,5039	50,39
Borax..........	0,1251	12,51
Oxyde de fer.....	0,2050	20,50
Alumine........	traces.	traces.
	1,0000	100,00

L'oxyde de fer de la nuance indiquée se prépare en cal-

cinant, à la température la plus basse possible, le sulfate de protoxyde de fer; il doit cependant conserver la nuance dont nous parlons à une température correspondante au feu d'ébauche (environ 800 degrés du thermomètre centigrade). Il n'y a aucun inconvénient à ne pas atteindre ce degré de chaleur; il est même préférable de rester au-dessous. On lave l'oxyde à l'eau chaude, et on le fait sécher.

III. — *Rouge* n° 2 (Pannetier). — N° 58. *Rouge sanguin* (Sèvres).

Troisième rouge orangé. — Premier cercle chromatique (Chevreul).

Le rouge sanguin est plus franchement rouge, et contient, pour l'œil, encore moins de jaune que le rouge capucine; il correspond au troisième rouge orangé du premier cercle chromatique de M. Chevreul. C'est avec cette couleur que j'ai pu faire le norme de ce premier cercle : nous l'appellerons donc *troisième rouge orangé*.

On l'obtient avec l'oxyde de fer pur provenant de la décomposition par le feu du sulfate de protoxyde, et soumis à un degré de chaleur légèrement plus intense que lorsqu'il s'agit de préparer l'oxyde quatrième rouge orangé.

L'analyse qualitative n'a décelé, dans cette couleur, la présence d'aucun oxyde étranger à ceux qui entrent dans la composition du rouge n° 1.

L'analyse quantitative a été faite sans autre modification à la marche suivie dans la décomposition du rouge orangé que celle nécessitée par l'absence de l'oxyde de zinc. C'est cette même méthode qui a été employée pour l'analyse des rouges n°s 3, 4, 5, 6, 7 et 8. Nous n'aurons donc pas à y revenir.

Le borax a été, dans tous ces résultats, obtenu par différence : il se trouve donc toujours augmenté de la perte éprouvée dans la manipulation.

Le rouge n° 2 a été trouvé composé de :

	Sur 1gr,0000.	Pour 100,00
Silice..........	0,1690	16,90
Oxyde de plomb..	0,4951	49,51
Borax..........	0,1339	13,39
Oxyde de fer ...	0,1970	19,70
Alumine........	0,0050	0,50
	1,0000	100,00

IV. — *Rouge* n° 3 (Pannetier). — N° 62. *Rouge de chair* (Sèvres).

Deuxième rouge orangé. — Premier cercle chromatique (Chevreul).

Le rouge de chair porte une désignation qui indique assez bien son ton ; il est plus rouge que le précédent, et c'est celui qui correspond au deuxième rouge orangé du premier cercle chromatique de M. Chevreul : ce sera pour nous le deuxième rouge orangé. Il n'est pas sans intérêt de dire ici que c'est le rouge le plus pur auquel on soit parvenu sur porcelaine, et il faut le dire à notre honte, mais à la louange des artistes qui, par de savantes combinaisons, par d'heureuses oppositions, ont su non-seulement s'en passer, mais encore faire croire qu'ils possédaient ces couleurs. Nous devons avouer que la palette du peintre de porcelaine manque des rouges, et que tous les tons non rabattus correspondants aux 1er rouge orangé, rouge orangé, 5e, 4e, 3e, 2e, 1er rouge, rouge, 5e, 4e, 3e violet rouge, n'ont pu être faits, jusqu'à ce jour, en couleurs vitrifiables; c'est une lacune qu'il est difficile de combler aujourd'hui, mais c'est la seule : le cercle comprenant soixante-douze couleurs, je suis parvenu à faire les soixante autres par des moyens très-simples que je ferai bientôt connaître pour répandre l'usage de la table chromatique qui doit rendre aux arts et aux sciences de très-grands services.

On a trouvé dans le rouge n° 3 de M. Pannetier :

	Sur 1gr,0000.	Pour 100,00.
Silice	0,1660	16,60
Oxyde de plomb	0,4918	49,18
Borax	0,1422	14,22
Oxyde de fer	0,2000	20,00
Alumine	traces.	traces.
	1,0000	100,00

V. — *Rouge* n° 4 (Pannetier). — N° 63. *Rouge carminé* (Sèvres) (1).

La désignation de Sèvres, pour ce rouge et ceux qui suivent, rend compte d'une manière assez exacte des différences de nuances qui distinguent ces couleurs. Elles appartiennent aux cercles qui comprennent les couleurs rabattues ; nous ne les trouvons plus dans le premier cercle chromatique de M. Chevreul ; nous nous bornons à en faire connaître la composition :

	Sur 1gr,0000.	Pour 100,00.
Silice	0,1630	16,30
Oxyde de plomb	0,5002	50,02
Borax	0,1368	13,68
Oxyde de fer	0,2000	20,00
Alumine	traces.	traces.
	1,0000	100,00

VI. — *Rouge* n° 5 (Pannetier). — N° 64. *Rouge laqueux* (Sèvres).

	Sur 0gr,5000.	Pour 100,00.
Silice	0,0820	16,40
Oxyde de plomb	0,2472	49,44
Borax	0,0798	15,96
Oyde de fer	0,0910	18,20
Alumine	traces.	traces.
	0,5000	100,00

(1) Un mélange opéré à peu près par parties égales avec les rouges 2, 3 et 4 a été attaqué par l'acide hydrofluorique. On y a trouvé :

Oxyde de plomb	50,06
Borax	12,12
Oxyde de fer	20,50

VII. — *Violet de fer* (Pannetier). — N° 66. *Rouge violâtre pâle* (Sèvres).

	Sur 0gr,9380.	Pour 100,00.
Silice...........	0,1580	16,85
Oxyde de plomb..	0,4752	50,66
Borax..........	0,1188	12,66
Oxyde de fer.....	0,1860	19,83
Alumine........	traces.	traces.
	0,9380	100,00

Cette couleur et celles qui suivent sont désignées dans le commerce sous le nom général de *violets de fer*.

VIII. — *Violet de fer* n° 7 (Pannetier). — N° 66 A. *Rouge violâtre* (Sèvres).

	Sur 0gr,8300.	Pour 100,00.
Silice...........	0,1360	16,39
Oxyde de plomb.	0,4193	50,52
Borax..........	0,0997	12,01
Oxyde de fer....	0,1750	21,08
Alumine........	traces.	traces.
	0,8300	100,00

Tous ces oxydes sont obtenus en soumettant à une chaleur de plus en plus intense les oxydes provenant de la décomposition par le feu du sulfate de protoxyde de fer.

IX. — *Violet de fer* n° 8 (Pannetier). — N° 66 B. *Rouge violâtre foncé* (Sèvres).

L'oxyde de fer pur calciné au feu le plus vif ne peut donner un ton plus foncé que le violet n° 7, qu'on doit dès lors considérer comme la limite de l'intensité à laquelle il est permis d'arriver avec l'oxyde de fer sans le secours d'aucun autre oxyde. Toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir un violet plus foncé ne m'ont amené à aucun résultat. J'ai dû rechercher si l'oxyde de fer contenu dans

le violet n° 8 était exempt d'oxydes étrangers. J'ai pu sans peine y reconnaître la présence du manganèse.

L'analyse a été faite par le procédé indiqué plus haut. On n'a pas cherché à séparer l'oxyde de fer de l'oxyde de manganèse, il nous suffisait de constater la présence de ce dernier oxyde; on a trouvé

	Sur 0,4950.	Pour 100,00.
Silice	0,0820	16,56
Oxyde de plomb	0,2480	50,09
Borax	0,0760	15,36
Oxydes de fer et de manganèse	0,0890	17,99
Alumine	traces.	traces.
	0,4950	100,00

X. — *Violet de fer* n° 9 (Pannetier). — N° 66 C. *Rouge violâtre très-foncé* (Sèvres).

Le ton de cette couleur est si foncé, qu'il ne renferme plus pour l'œil qu'une légère nuance de bleu. Elle contient encore de l'oxyde de manganèse intimement combiné à l'oxyde de fer; il y est en plus grande quantité que dans le violet précédent, et c'est cet excès du premier oxyde qui communique à la couleur sa vigueur distinctive.

L'analyse a été faite par le procédé déjà décrit; on a séparé les oxydes de fer et de manganèse à l'aide du succinate d'ammoniaque, en prenant toutes les précautions connues. On a trouvé :

	Sur 1gr,0000.	Pour 100,00.
Silice	0,1640	16,40
Oxyde de plomb	0,5060	50,60
Borax	0,1214	12,14
Oxyde de fer	0,1871	18,71
Oxyde de manganèse	0,0215	2,15
Alumine	traces.	traces.
	1,0000	100,00

XI. — *Gris de fer* n° 10 (Pannetier). — N° 66 D. *Gris de fer* (Sèvres).

Cette couleur est très-recherchée, et comme sa nuance est assez franchement noire et assez intense, elle offre de grandes ressources aux peintres de figures qui s'en servent avec avantage pour rompre les tons des chairs, sans crainte de les voir noircir, par le fait de la cuisson, au delà de ce qu'ils ont voulu obtenir. Elle ne renferme pas d'oxyde de cobalt, mais une assez forte proportion d'oxyde de manganèse. L'analyse a été faite exactement par la méthode employée pour le n° 66 C; elle a conduit aux résultats suivants :

	Sur 0gr,9100.	Pour 100,00.
Silice	0,1555	17,09
Oxyde de plomb	0,4305	47,30
Borax	0,1548	17,01
Oxyde de fer / Oxyde de manganèse	0,1692	18,60
Alumine	traces.	traces.
	0,9100	100,00

On prépare les oxydes qui servent à faire les couleurs marquées n°s 66 B, 66 C et 66 D, en suivant la même méthode que celle que nous avons suivie pour faire les rouges précédents. L'introduction du manganèse dans le mélange est une opération très-délicate. Je ferai connaître l'état sous lequel il convient le mieux de l'y faire entrer, dans une Note spéciale, où je traiterai de l'influence des modifications moléculaires sur les propriétés de plusieurs oxydes métalliques.

On voit, par les analyses qui précèdent, que les couleurs de fer de M. Pannetier se composent toutes, à peu de chose près, des mêmes éléments, combinés dans les mêmes pro-

portions, surtout si l'on réunit, pour chaque couleur, l'alumine et les oxydes de fer, de zinc et de manganèse. On aperçoit tout de suite que le principe fusible reste identique; la matière colorante seule varie de couleur, et nous avons fait ressortir que cette variation dépend, soit de l'intensité de la chaleur que l'oxyde a subie, soit de la nature des éléments qui entrent dans sa composition, soit, enfin, des proportions dans lesquelles ces mêmes éléments se trouvent combinés.

La moyenne de toutes les analyses que nous venons de rapporter conduit aux nombres qui suivent :

	Rapports.			Rapports.	
Silice	1	16,72	80,47	4	fondant
Oxyde de plomb	3	49,93			
Borax	$\frac{3}{4}$	13,82			
Oxydes Fe^2O^3, Mn^2O^3, Al^2O^3, ZnO	»	19,53	19,53	1	oxyde.
		100,00	100,00	5	

Le calcul, en partant des rapports que nous indiquons, donnerait :

	Rapports.			Rapports.	
Silice	1	16,85	80	4	fondant
Oxyde de plomb	3	50,55			
Borax	$\frac{3}{4}$	12,60			
Oxydes Fe^2O^3, Mn^2O^3, Al^2O^3, ZnO	»	20,00	20	1	oxyde.
		100,00	100	5	

Ces nombres s'accordent autant que possible. Le borax seul est en petit excès dans les données fournies par l'expérience; mais on a pu remarquer que ces données sont affectées de la perte d'expérimentation. Dans deux dosages du borax par un procédé direct, on a trouvé 12,51, et 12,12 qui se rapprochent beaucoup plus du nombre théorique, et qu'il convient d'admettre comme étant plus rapprochés de la vérité.

Maintenant que nous sommes fixés sur la composition des rouges que nous voulions examiner, nous pourrons les comparer avec ceux des autres chimistes. Nous avons commencé par faire connaître la manière dont ces derniers étaient préparés ; nous pourrons facilement établir les proportions de leurs principes constituants. Nous les trouvons composés de :

	Rapports.			Rapports.
Silice	1	16,67	75	3
Oxyde de plomb	3	50,00		
Borax	$\frac{1}{2}$	8,33		
Oxyde de fer	»	25,00	25	1
		100,00	100	4

En rapprochant ces chiffres de ceux qui précèdent, on est forcé d'admettre que les quantités de plomb et de sable restant constantes, une quantité de l'oxyde dans les premiers est remplacée par son poids de borax. On se rend immédiatement compte de l'influence de cette substitution sur la faculté fondante de la couleur.

La différence qui existe entre les deux séries de couleurs peut être traduite d'une manière plus sensible encore.

Dans les couleurs de M. Pannetier, le fondant se compose, de sable 1, borax $\frac{3}{4}$, et mine orange 3, composé plus fusible que celui dans lequel il n'entre que borax $\frac{1}{2}$. Dans ces mêmes couleurs, on trouve pour 1 d'oxyde colorant 4 de fondant ; tandis que dans les autres couleurs on trouve pour 1 d'oxyde colorant seulement 3 de fondant : double modification qui augmente la fusibilité de la couleur.

Je ne m'arrêterai pas plus longtemps sur cette cause de la supériorité des couleurs qui font l'objet de cette Note. Sous le point de vue du glacé, cette supériorité ressort trop évidemment de ce qui précède.

J'aborde actuellement la question de l'éclat et de la vivacité de la nuance ; j'ose croire qu'elle sera résolue d'une manière aussi simple par ce qui va suivre.

J'ai déjà dit que la différence de nuance qu'acquérait l'oxyde de fer (et ici nous ne parlons que de l'oxyde de fer pur) dépendait de la température à laquelle on l'avait porté. J'ajouterai maintenant que toutes ces nuances ne se maintiennent pas à la même hauteur; plus la température est élevée, plus le ton est vigoureux. Je rappellerai aussi que toutes les couleurs que prend l'oxyde varient de l'orangé au violet, c'est-à-dire qu'elles peuvent se décomposer en jaune, rouge et bleu, couleurs simples qui donnent du gris plus ou moins foncé, suivant le degré d'intensité des trois couleurs élémentaires. Plus la température est basse, plus il reste de jaune; plus elle est élevée, plus il s'ajoute de bleu.

Il me paraît évident, d'après cela, que la couleur sera d'autant plus pure que l'oxyde qui la produit sera formé de molécules identiques par la modification qu'elles auront reçue d'une même température. La nuance sera donc d'une pureté parfaite si toutes les molécules ont reçu la température nécessaire pour la développer, si aucune n'a reçu un coup de feu capable de la modifier, ou trop faible, qui laisserait trop de jaune, ou trop violent, qui augmenterait la dose de bleu.

Le tour de main doit donc consister à ne composer la couleur que de particules d'oxyde ayant subi la même température. On parvient sans peine à atteindre ce but en n'opérant à la fois que sur de petites quantités et en agitant constamment la masse. On arrête le feu quand la température a été maintenue pendant un temps suffisant; on essaye toutes les préparations successives, et on ne réunit que celles qui, au point de vue de la nuance, offrent un résultat identique, celles qui affectent la vue de la même manière; et c'est ici qu'un œil bien exercé, bien sensible, est de première nécessité; c'est ici que des études artistiques, même sérieuses, deviennent le complément indispensable de la science du chimiste. Aussi M. Pannetier, qui pendant longtemps, et avec succès, s'était occupé de peinture, devait-il

faire parvenir cette fabrication à une perfection inconnue jusqu'à lui.

J'ai examiné avec attention le rôle de l'alumine que quelques chimistes regardent comme avantageuse et même indispensable pour la préparation facile des rouges bien transparents. J'ai pu facilement me convaincre, dans le cours de ce travail, que ce rôle était nul. Les rouges de M. Pannetier, à l'exception toutefois de l'orangé, dans un échantillon duquel j'en ai trouvé une quantité notable en remplacement de l'oxyde de zinc, ne renferment que des traces d'alumine, et des oxydes que j'ai préparés de façon qu'ils continssent une certaine proportion de cet oxyde, ne m'ont présenté aucune supériorité marquée sur des rouges faits avec des oxydes qui n'en renfermaient pas.

Pour ne conserver nul doute à cet égard, j'ai pris quatre échantillons d'oxydes appelés *mars*, chez M. Colcomb Bourgeois, qui les prépare fort bien.

Ces échantillons renfermaient :

	N° 1. Orangé.	N° 2. Rouge.	N° 3. Laqueux.	N° 4. Violet.
Sable..........	6,80	7,04	2,80	9,00
Oxyde de fer...	88,00	85,66	82,70	76,00
Alumine.......	5,00	7,04	14,00	14,40
Chaux.........	»	»	»	0,50
Perte..........	0,20	0,26	0,50	0,10
	100,00	100,00	100,00	100,00

Je les ai mélangés avec 4 parties du fondant de M. Pannetier, et j'ai fait cuire sur de la porcelaine de Sèvres les couleurs ainsi préparées. Le résultat ne fut pas différent de ce qu'il était avec des oxydes non alumineux; et cependant la proportion de l'alumine était assez considérable, surtout dans les n°s 3 et 4.

Je ne prétends pas elxcure toutes les qualités de l'alu-

mine; peut-être pour des mars destinés soit à la miniature, soit à la peinture à l'huile, a-t-elle l'avantage d'étendre ou d'aviver la couleur; mais je crois pouvoir affirmer qu'elle n'est d'aucune utilité dans la préparation des couleurs vitrifiables.

En résumé, je pense avoir démontré :

Que les rouges de M. Pannetier sont plus fusibles que ceux des autres chimistes, par la double raison qu'ils sont composés d'un fondant plus fusible que celui de ces derniers, et qu'ils renferment moins de principe colorant; j'ai donné la composition de ce fondant et les proportions dans lesquelles il convient de le mêler à l'oxyde : pour moi, devant l'épreuve répétée qui a été faite de ces couleurs, et leur réputation méritée, je n'hésite pas à adopter ces données;

Que l'oxyde de fer pur peut, suivant le degré de feu auquel on l'a soumis, varier du quatrième rouge orangé au rouge violâtre, sans pouvoir descendre jusqu'à l'orangé ou dépasser en vigueur une certaine limite : il faut, pour ces deux cas, avoir recours à des additions, dans des conditions déterminées, d'oxyde de zinc ou d'alumine pour obtenir l'orangé, et d'oxyde de manganèse dans des proportions croissantes, pour avoir des violets de plus en plus foncés;

Que l'alumine paraît être, contrairement à l'opinion reçue, sans influence, au moins dans les conditions dans lesquelles je me suis placé, sur la pureté et la vivacité de la nuance que prend l'oxyde de fer pur dans les circonstances que nous venons de relater.

J'espère avoir expliqué d'une manière satisfaisante les différences que présentent, sous le rapport de la beauté de la nuance, des oxydes de fer d'une égale pureté chi-

mique. Je m'estimerais heureux d'avoir indiqué le moyen de les préparer dans les meilleures conditions.

J'ai cherché à désigner celles de ces couleurs qui ne sont pas rabattues, par des noms plus fixes, plus raisonnés, en les comparant aux normes de M. Chevreul; je crois que les désignations d'orangé, de quatrième, troisième, deuxième rouge orangé devront être adoptées de préférence aux termes de rouge orangé, capucine, sanguin, de chair, qui sont vagues et indépendants les uns des autres. Nous ne sommes probablement pas éloignés du temps où la nomenclature, en quelque sorte mathématique, proposée par M. Chevreul, prévaudra non-seulement dans la science, mais même dans l'industrie, sur toutes les dénominations arbitraires en usage dans les laboratoires et dans les ateliers.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1849.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	751,18	+22,3		749,73	+27,3		748,52	+28,5		750,00	+20,1		+29,4	+16,4	Vaporeux............	E. S. E.
2	753,34	+21,0		753,50	+21,9		752,12	+23,7		753,46	+18,9		+24,3	+15,7	Très-nuageux....	S. O.
3	755,78	+19,2		755,58	+20,9		755,04	+21,8		757,23	+15,8		+22,0	+15,8	Couvert.............	S. S. E.
4	759,51	+19,0		759,24	+21,9		758,40	+22,0		757,46	+17,9		+22,3	+13,0	Très-nuageux.........	S. O.
5	756,60	+18,2		756,09	+23,1		755,68	+23,9		755,38	+20,0		+24,2	+16,6	Très-nuageux.........	N. N. E.
6	756,02	+20,8		756,51	+22,0		756,10	+22,4		757,22	+17,5		+24,0	+18,4	Couvert......	S.
7	757,56	+15,3		757,35	+19,2		757,06	+20,6		758,41	+15,6		+20,7	+14,5	Couvert.............	N.
8	758,81	+17,0		758,92	+17,8		758,50	+18,8		758,34	+15,0		+19,1	+11,5	Beau.....	N. E.
9	755,90	+12,6		754,00	+20,0		752,48	+19,5		750,79	+15,5		+20,0	+ 8,5	Couvert.............	N. O.
10	746,94	+18,0		745,44	+21,1		742,72	+21,8		740,67	+15,8		+22,5	+12,5	Très-nuageux.........	S. O
11	737,14	+16,4		736,08	+15,4		737,07	+14,0		740,64	+11,2		+16,5	+14,8	Pluie abondante......	S. S. O.
12	738,84	+14,4		737,87	+14,7		738,39	+13,4		740,65	+11,0		+15,1	+11,3	Couvert.............	S. fort.
13	747,49	+13,9		749,90	+15,6		751,09	+16,4		758,20	+14,0		+16,7	+10,0	Pluie...	S. O.
14	763,20	+15,4		762,98	+18,0		763,18	+16,4		763,76	+13,7		+17,8	+11,5	Couvert.............	O. S. O.
15	762,81	+16,9		762,03	+17,6		760,61	+18,0		760,61	+13,7		+18,3	+12,5	Couvert.	E.
16	760,34	+14,5		760,33	+18,4		759,96	+19,8		760,44	+17,2		+20,0	+10.5	Voilé................	N. E.
17	761,30	+15,4		761,04	+19,0		761,05	+18,8		763,41	+13,1		+19,5	+12,5	Éclaircies...........	N. E.
18	764,48	+12,0		764,26	+14,5		764,07	+14,7		765,43	+11,0		+15,6	+ 8,1	Beau...............	N. N. E.
19	767,36	+13,4		767,35	+15,1		767,12	+15,2		767,46	+12,6		+15,6	+ 9,8	Couvert...	N. N. O.
20	765,36	+13,1		764,37	+14,3		763,00	+14,2		761,29	+12,4		+15,8	+10,1	Couvert.......... ..	N. E.
21	758,83	+14,6		757,94	+15,9		757,17	+17,5		757,02	+13,5		+17,5	+10,6	Beau................	E. N. E.
22	757,74	+15,4		756,84	+18,7		755,86	+20,6		755,61	+16,2		+20,8	+11,1	Beau................	E.
23	755,23	+16,0		755,56	+17,0		755,35	+19,4		755.90	+12,4		+19,8	+13,8	Couvert.	S.
24	755,15	+11,4		754,17	+17,0		753,81	+12,2		753.06	+ 9,6		+17,1	+ 8,8	Éclaircies...........	S. E.
25	753,82	+10,2		753,77	+14,1		752,73	+16,5		753,11	+12,8		+17,1	+ 7,7	Éclaircies...........	E. S. E.
26	751,68	+14,6		751,06	+19,2		750,01	+21,2		750.37	+17,8		+21,5	+ 8,6	Beau	E. S. E.
27	749,07	+18,3		749,12	+22,0		749,14	+23,1		752,27	+15,0		+23,5	+14,7	Voilé...............	S. E.
28	755,44	+14,8		755,38	+18,0		754,67	+18,9		754,49	+13,1		+19,7	+13,6	Beau................	O.
29	752,91	+15,9		751,52	+19,5		749,43	+20,1		746,36	+15,4		+20,8	+11,7	Assez beau..........	S. E.
30	743,30	+19,0		743 41	+19,2		742,61	+18,2		744,00	+13,8		+19,7	+14,6	Couvert.	S. O. fort.
1	755.16	+18,3		754,64	+21,5		753,66	+22,3		753,90	+17,2		+22,8	+14,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,63	+14,5		756,63	+16,3		756,55	+16,1		758,19	+13,0		+17,0	+11,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8,447
3	753,32	+15,0		752,88	+18,1		752,08	+18,8		752,22	+14 0		+19,8	+11,5	... Moy. du 21 au 30	Terr. 7,945
	755,10	+16,0		754,71	+18,6		754,10	+19,0		754,77	+14,7		+19,9	+12,3	... Moyenne du mois...... + 16°,1	

RECHERCHES SUR LES OXYDOCHLORURES DE MERCURE;

PAR M. C. ROUCHER.

Le bichlorure de mercure, qui a été à si bon droit désigné par M. Millon sous le nom d'*acide chlormercurique*, exerce sur le bioxyde du même métal une action très-énergique. Cette action présente ceci de spécial, qu'elle ne se manifeste qu'en présence d'un dissolvant et qu'elle change d'aspect avec la nature de ce dernier. Son étude peut donc conduire à l'appréciation exacte du rôle que peut jouer un milieu dissolvant dans une action chimique, et offre à ce titre un intérêt particulier.

Les faits recueillis à ce sujet dans ce travail sont relatifs à l'action du bichlorure de mercure sur le bioxyde de mercure : 1° en présence de l'eau; 2° en présence de l'alcool, et se partagent naturellement, dans chacun de ces chapitres, en deux ordres, suivant qu'ils résultent du contact du bichlorure avec la modification jaune ou avec la modification rouge de l'acide mercurique.

§ I. — Action du bichlorure sur le bioxyde de mercure en présence de l'eau.

A. *Oxyde rouge de mercure.*

1°. *Action à chaud.* — J'ai déjà fait connaître, en 1844, le résultat de cette action. Au milieu des produits nombreux et confus qui se forment dans cette circonstance, il a été possible d'en distinguer deux : l'un dont la solubilité dans l'eau et la faible altérabilité dans l'alcool permettaient la séparation d'avec les autres chlormercurates presque insolubles formés simultanément et d'avec le bichlorure de mercure déposé avec lui de la solution bouillante.

Ce chlormercurate blanc jaunâtre, cristallin, se représente par la formule

$$2\,HgCl, HgO;$$

sa forme est celle d'un prisme oblique à base rhombe, tronqué sur deux arêtes verticales. L'autre est un corps noir, à paillettes brillantes, décrit, pour la première fois, par M. Thaulow, comme résultat de l'action du chlore aqueux sur l'oxyde rouge de mercure. C'est le chlormercurate bimercurique

$$HgCl, 2HgO;$$

il se forme toutes les fois que l'on fait bouillir le bioxyde avec un excès de liqueur mercurielle.

2°. *Action à froid.* — A froid, l'action de la solution aqueuse de bichlorure sur le bioxyde n'est ni moins rapide, ni moins complète qu'à une température supérieure. C'est au point qu'en agitant la solution avec un excès d'oxyde et en filtrant immédiatement, on reconnaît que le bichlorure a été enlevé presque instantanément à son dissolvant, et que l'eau, séparée de la matière solide, ne contient plus que des traces insignifiantes de métal. Quant aux changements éprouvés par l'oxyde, ils varient suivant la proportion des deux corps employée dans l'expérience.

Première disposition. *Bichlorure de mercure en excès.* — Lorsque la solution mercurielle est en grand excès, dans la proportion d'environ 25 parties de liqueur pour 1 partie d'oxyde, ce dernier brunit rapidement, et au bout de vingt-quatre heures il s'est transformé en chlormercurate bimercurique à paillettes noires. Ce corps, obtenu par le moyen ici indiqué, a donné à l'analyse

Oxygène en centièmes..	4,75	Calcul...	4,55
Chlore en centièmes...	10,61	Calcul...	10,06

Ce mode de préparation est, comme on le voit, des plus simples, et conduit toujours à un produit parfaitement défini.

Outre ce produit noir, on retrouve en dissolution dans la liqueur qui a séjourné sur l'oxyde une petite quantité de chlormercurate bimercurique soluble, qui cristallise en

gros cristaux quand on abandonne le liquide à une température un peu basse.

Deuxième disposition. *Bioxyde rouge en excès.* — L'oxyde rouge en excès (environ dans la proportion de 2 à 3 parties de solution mercurielle pour 1 partie d'oxyde), aussitôt après son contact avec la liqueur, augmente beaucoup de volume et devient floconneux, de manière à ne se déposer que lentement au fond du vase; en même temps, sa teinte pâlit et il tourne au jaune clair. Si l'on renouvelle la solution de bichlorure souvent, à intervalles rapprochés, et en agitant le flacon pour empêcher l'agglutination facile des particules d'oxyde, celui-ci jaunit de plus en plus jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la teinte ne change plus par le renouvellement du liquide. On arrive ainsi à une transformation complète de l'oxyde en une poudre jaune-serin très-fine, s'offrant au microscope sous l'aspect de petites lamelles rhomboïdales très-étroites et très-allongées, beaucoup moins volumineuses que celles de l'oxyde rouge de mercure, et aussi d'un jaune beaucoup plus clair.

L'eau froide n'altère point ce nouveau corps; la potasse en sépare de l'oxyde rouge non attaquable par l'acide oxalique ni par la solution alcoolique de bichlorure. Calciné après une longue dessiccation dans le vide, il fournit d'abord une notable proportion d'eau, qui commence à s'en échapper vers 120 degrés, et qui ne se perd en entier qu'à 130 degrés, au bout d'un temps assez long; à une température plus élevée, il s'échappe du bichlorure, et de l'oxyde reste comme résidu. L'eau que contient ce composé résiste à une dessiccation dans le vide, prolongée pendant un mois, au-dessus de l'acide sulfurique; on doit donc le considérer comme un véritable hydrate.

Les analyses de ce produit faites sur des parties provenant de nombreuses préparations lui assignent la formule

$$HgCl\ 6\ HgO\ HO$$ (chlormercurate semercurique hydraté),

comme l'établissent les résultats suivants :

Dosage de l'eau.

	Substance.	Perte en eau.	En centièmes.	Calcul
I....	gr 0,669	0,0075	1,121	1,13
II....	1,006	0,011	1,093	
		Moyenne....	1,107	

Dosage de l'oxygène.

	Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.	Calcul.
I....	0,626	0,038	6,07	6,05
II....	1,083	0,068	6,28	
III...	1,061	0,067	6,31	
		Moyenne......	6,22	

Dosage du chlore.

	Substance.	Chlore.	En centièmes.	Calcul
I....	0,383	0,0177	4,50	4,47
II...	1,035	0,047	4,54	
III...	0,602	0,276	4,58	
IV...	0,993	0,0422	4,27	
V....	0,989	0,0395	3,89	
VI...	0,798	0,0343	4,30	
VII .	1,085	0,0496	4,52	
VIII..	1,013	0,0468	4,62	
		Moyenne......	4,30	

Dosage du mercure.

	Substance.	Mercure.	En centièmes.	Calcul.
I....	1,188	1,042	87,71	88,35
II....	1,411	1,236	87,59	
		Moyenne.....	87,65	

Troisième disposition. *Proportion d'oxyde et de bichlorure intermédiaire aux précédents.* — Lorsque la liqueur n'est pas en très-grand excès par rapport à l'oxyde, ou bien quand l'oxyde n'est point en grand excès par rapport

à la liqueur, on n'arrive ni au chlormercurate bimercurique, ni au chlormercurate semercurique hydraté qui vient d'être décrit. Dans ce cas, on obtient des mélanges de produits brun clair et brun foncé, toujours en paillettes, auxquelles sont encore mêlées des aiguilles ou des paillettes noires lorsque la proportion d'oxyde a été un peu forte.

Ces mélanges de paillettes brunes variées appartenant à des composés différents, décrits dans la recherche de M. Millon sur le mercure, se reproduisent encore quand on abandonne au sein d'une liqueur mercurielle l'oxyde rouge, non entièrement transformé en chlormercurate hydraté. Alors la poudre se prend du jour au lendemain en une masse cohérente de paillettes brunes, que l'on désunit facilement par une faible pression. La même chose arrive souvent lorsqu'on tente la préparation du chlormercurate hydraté à une température de plus de 18 à 20 degrés centigrades, ou bien à l'aide d'une liqueur acide.

L'état de concentration de la liqueur, ni la température au-dessous de 70 à 80 degrés, ne paraissent influer d'une manière sensible sur la constitution éminemment changeante de ces paillettes; il est difficile de caractériser d'une manière précise les rares circonstances où l'on arrive par ce mode d'expérimentation à des produits définis. Il résulte toutefois des nombreux essais qui ont été tentés sur ce point, que la nature du produit définitif dépend surtout de la quantité de liqueur mercurielle, mise en présence de l'oxyde dans le premier instant de contact. Le renouvellement de la liqueur après ce moment semble seulement continuer l'action réciproque des deux corps dans le sens où elle s'est engagée tout d'abord.

Quand l'on ne s'éloigne pas beaucoup des proportions qui conduisent au chlormercurate semercurique hydraté, en employant, par exemple, pour 19 grammes d'oxyde, 30 à 40 centimètres cubes de liqueur, que l'on renouvelle

à plusieurs reprises en décantant chaque fois le liquide qui a été en contact avec l'oxyde, on obtient le plus souvent un produit brun clair, dans lequel le microscope ne décèle aucune partie d'oxyde libre, toujours reconnaissable s'il en existait. Ce composé, provenant de deux préparations différentes, a fourni les résultats analytiques suivants :

Dosage de l'oxygène.

		Substance.	Perte en oxyg.	En centièm.
Première préparation.	I...	0,489	0,030	6,13
	II..	0,944	0,059	6,25
Seconde préparation......		1,218	0,073	5,99
	Moyenne..............			6,12

Dosage du chlore.

		Substance.	Chlore.	En centièmes.
Première préparation.	I...	0,620	0,028	4,51
	II..	0,867	0,038	4,38
Seconde préparation.	I...	1,262	0,060	4,76
	II	1,112	0,054	4,86
	III	0,371	0,0177	4,76
	Moyenne..............			4,65

Dosage du mercure.

		Substance.	Mercure.	En centièmes.
Première préparation.	I...	1,729	1,540	89,07
	II..	1,877	1,652	88,50
	III..	2,668	2,361	88,50
	Moyenne..............			88,69

La formule

$$HgCl, 6\,HgO$$

correspond à des nombres théoriques qui s'accordent avec les précédents; on a en effet, pour le calcul des centièmes,

Oxygène..........	6,13
Chlore............	4,52
Mercure..........	89,35
	100,00

Ce corps est donc le chlormercurate semercurique anhydre se formant dans les mêmes circonstances que son correspondant hydraté, mais par l'action d'une proportion à peu près double de bichlorure au premier moment de contact, et d'une température plus élevée de quelques degrés. La potasse en sépare l'oxyde rouge.

En employant 60 à 80 centimètres cubes de solution pour 10 grammes d'oxyde que l'on agite ensemble pendant la première heure du contact seulement, l'oxyde brunit, et en moins de vingt-quatre heures se prend en une masse cristalline brun foncé, d'une composition toujours constante et contenant 5,65 pour 100 d'oxygène. C'est le chlormercurate quadrimercurique découvert par Bagen, et auquel M. Millon a assigné sa formule véritable :

$$HgCl, 4HgO.$$

Il est arrivé une fois que ce chlormercurate quadrimercurique s'est formé au sein d'une solution mercurielle étendue de son volume d'eau sous la modification brun très-clair, ayant l'aspect de l'or mussif, comme quand il se dépose par le refroidissement des liqueurs où l'on fait bouillir les chlormercurates bi et trimercurique ; mais ce fait n'a pu être reproduit.

Quatrième disposition. *Bichlorure et bioxyde en excès sous l'influence d'un frottement continu et énergique.* — En triturant continuellement et avec soin, dans un mortier, 25 à 30 grammes de bioxyde de mercure rouge sur lequel on exerce, en le renouvelant souvent et à intervalles très-courts, un volume de 15 à 20 centimètres cubes de solution mercurielle, on voit l'oxyde devenir d'abord floconneux, puis jaune, comme dans la préparation du chlormercurate semercurique hydraté ; mais en très-peu de temps, la masse prend une teinte olivâtre, qui se prononce de plus en plus par la trituration. En insistant sur le mode opératoire, le jaune finit par disparaître de cette teinte olivâtre, et tout l'oxyde se trouve changé en un corps pul-

vérulent, très-fin, d'un noir des plus foncés, mais sans brillant. Ce dernier terme arrive lorsque la liqueur a été renouvelée à dix ou douze reprises sur l'oxyde. Alors le produit a une constitution fixe, ce que l'on reconnaît à ce que de nouveaux traitements par la solution de bichlorure ne changent rien ni à son aspect, ni à sa constitution.

Ce nouveau corps, tant qu'il est mélangé d'oxyde intact ou de produit jaune non transformé, s'altère au contact de l'eau et se change en paillettes brunes qui s'agglutinent quand l'on abandonne le tout au repos. L'altération par l'eau est assez prompte pour faire varier les résultats de la préparation quand on laisse l'oxyde, déjà modifié par la première addition de liqueur mercurielle, en présence de cette dernière dépouillée de son bichlorure. C'est pourquoi le renouvellement de la solution concentrée doit être fréquemment répété dans les premiers instants de la préparation; c'est pourquoi aussi le produit une fois formé doit être promptement lavé à l'alcool.

Vu au microscope, ce composé présente l'aspect de petits cristaux noirs, opaques, d'une extrême ténuité, groupés en masse, agglomérés, au milieu desquels il est difficile de distinguer la véritable forme cristalline des particules. C'est un produit presque amorphe. Il retient avec opiniâtreté deux à trois millièmes d'eau, qui ne s'échappent qu'entre 110 et 114 dégrés. Sa composition s'explique par la formule

$$HgCl, 4HgO,$$

comme on le voit par les analyses suivantes :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.	Calcul.
3,164	0,175	5,51	5,63

Dosage du chlore.

	Substance.	Chlore.	En centièmes.	Calcul.
I.	1,524	0,0933	6,12	6,26
II.... .	2,320	0,1432	6,17	
III.....	1,336	0,0793	5,93	
IV.....	0,948	0,0585	6,17	

L'eau froide semble ne pas décomposer ce chlormercurate quand il est très-pur. L'eau bouillante le décompose complétement quand on en fait passer sur lui une assez grande quantité. Elle laisse pour résidu de l'oxyde rouge pur, et entraîne en dissolution des paillettes brun clair, qui se déposent par le refroidissement en forte proportion. Ces paillettes, qui se représentent comme le corps qui leur a donné naissance par

$$HgCl, 4HgO,$$

et dont la potasse sépare de l'oxyde jaune, sont les mêmes que M. Millon a extraites également par l'ébullition des chlormercurates bi et trimercurique précipités par les carbonates alcalins. Les eaux mères des paillettes retiennent un excès de bichlorure en dissolution.

Cette action de l'eau bouillante est peut-être digne de fixer un instant l'attention. Elle se compose dans le premier moment : 1° d'un phénomène d'écartement produit par le liquide qui sépare la molécule de bichlorure de la molécule d'oxyde; 2° de l'action du bichlorure en excès sur une partie seulement de bioxyde mis à nu par l'ébullition, d'où résulte formation du bichlorure mercurate mercurique $2HgCl, HgO$; 3° de la transformation de ce dernier, à mesure qu'il se forme en chlormercurate quadrimercurique à paillettes, à la faveur du bioxyde séparé d'abord.

Ainsi s'explique la naissance de ces paillettes cristallines aux dépens d'un corps de même constitution qu'elles, la séparation d'une certaine quantité d'oxyde rouge, qui ne peut fixer sur lui la totalité du bichlorure qu'il retenait en combinaison dans le produit noir; et aussi la lenteur avec laquelle se termine cette action qui a besoin d'être très-prolongée pour être complète.

L'existence d'un produit avec excès de bichlorure dans les eaux mères est d'ailleurs mise en évidence par leur concentration, à la fin de laquelle se dépose du chlormercurate bimercurique noir provenant de l'action du bichlor-

mercurate sur le chlormercurate quadrimercurique resté en dissolution.

$$2(2HgCl, HgO) + 3(HgCl, 4HgO) = 7(HgCl, 2HgO).$$

C'est là, on le voit, une action complexe dans le mécanisme de laquelle les solubilités des différents produits qui se succèdent jouent le principal rôle, et qui offre un roulement continu de molécules, analogue à celui que l'on observe dans l'action de l'acide nitrique sur les métaux, analogue aussi aux mouvements de fermentation.

La potasse caustique sépare du chlormercurate quadrimercurique noir de l'oxyde rouge de mercure. L'eau, en décomposant ce produit, amène donc le bioxyde rouge à sa modification jaune que l'on retrouve dans les paillettes brun clair.

Cinquième disposition. *Bichlorure de mercure et bioxyde rouge mis en contact sans agitation.* — En versant la solution mercurielle sur le bioxyde, sans agiter la liqueur, la partie supérieure de l'oxyde protége jusqu'à un certain point les couches inférieures du contact du bichlorure en excès ; aussi voit-on se succéder dans l'épaisseur de l'oxyde des couches de différente nature, qui se forment à la longue. La supérieure est formée de chlormercurate bimercurique noir cristallin ; après elle, vient une couche mince brun clair de chlormercurate quadrimercurique ; puis une troisième couche d'un aspect nouveau : celle-ci est d'un brun foncé, presque noire, à reflets dorés, constituée par des parties fortement agglomérées, et offrant dans sa cassure des lamelles verticales, qui lui donnent une structure d'apparence fibreuse. Au-dessous de cette couche s'en est trouvée une quatrième d'un jaune clair, et constituée très-vraisemblablement par du chlormercurate semercurique hydraté. Enfin, au-dessous on voit la portion d'oxyde que les couches supérieures ont protégée de l'action du bichlorure. En renouvelant, au bout de un ou deux mois, la

solution mercurielle, qui a cédé presque tout son bichlorure, les mêmes couches se reproduisent dans le même ordre aux dépens de l'oxyde rouge non encore altéré. Le composé, formant la troisième couche, mentionnée plus haut, contient une proportion d'oxyde encore nouvelle, son examen a fourni les nombres suivants pour le dosage du chlore, qui, seul, a pu être effectué, faute d'une quantité suffisante de matière pour reconnaître la proportion des autres éléments :

	Substance.	Chlore.	En centièmes.
I.......	0,418	0,023	5,73
II......	0,311	0,018	5,79
III......	1,038	0,0587	5,66
IV......	0,636	0,0346	5,44
V.......	0,601	0,0316	5,26

Les trois premières analyses ont porté sur un produit qui n'a pu être complétement séparé de la couche brun clair qui lui était adhérente, ce qui explique un léger excès de chlore; les deux dernières ont été faites sur un produit tout à fait homogène.

Cette proportion du chlore ne peut exister qu'avec la composition représentée par la formule

$$HgCl, 5HgO,$$

ce qui admet 5,24 de chlore en centièmes.

Ce chlormercurate quintimercurique est-il un composé simple ou une combinaison de 6HgO, HgCl avec HgCl 4HgO? C'est ce qu'il est difficile de décider. On peut remarquer toutefois que sa production est limitée au cas sus-mentionné, et que la combinaison de l'acide chlormercurique avec l'oxyde de mercure ne paraît pas pouvoir se faire directement dans la proportion de 1 équivalent de l'un pour 5 équivalents de l'autre.

B. *Oxyde jaune de mercure.*

1°. *Action à chaud.* — L'oxyde jaune est attaqué en très-peu de temps par la solution mercurielle bouillante. Il

se convertit presque complétement en chlormercurate bimercurique noir cristallin, qui est accompagné d'une proportion, toujours insignifiante, d'un produit blanc sale. Ce produit n'a pu être recueilli en quantité suffisante, ni séparé assez nettement du chlormercurate noir pour être soumis à l'analyse.

Lorsque l'ébullition n'a pas été assez prolongée pour que l'action soit complète, le produit noir est accompagné d'une très-petite quantité d'une poudre jaune-serin très-vif, que sa légèreté permet de séparer facilement du premier corps sur simple lévigation. Cette poudre n'est autre chose qu'un chlormercurate trimercurique

$$HgCl, 3HgO$$

à base d'oxyde jaune, et qui retient par interposition un peu de bichlorure. L'analyse y a indiqué 8,37 pour 100 de chlore; la proportion théorique est de 7,70.

Il faut remarquer dans cette action de la solution aqueuse de bichlorure sur l'oxyde jaune à la température de l'eau bouillante, le passage de l'oxyde d'une modification à une autre par le fait de la combinaison. En effet, le chlormercurate bimercurique noir qui paraît être le seul produit normal de cette action, fournit de l'oxyde rouge de mercure quand on le traite par la potasse.

2°. *Action à froid.* — L'oxyde jaune ne change pas d'aspect après un temps assez long, par son contact avec le bichlorure de mercure à froid; mais lavé et séché après y avoir séjourné quelques heures, il se trouve avoir fixé une quantité très-considérable de bichlorure. Comme dans ce cas le produit de transformation de l'oxyde se confond avec ce dernier, on n'a pu opérer qu'avec un excès de bichlorure. Ce produit varie, du reste, de composition avec la durée du contact.

En versant un grand excès de liqueur mercurielle sur l'oxyde, et en renouvelant même le liquide à plusieurs reprises dans le but d'arriver à un terme d'action bien

précis, on fixe sur l'oxyde une quantité de bichlorure qui correspond à 6 équivalents du premier pour 1 équivalent du second :

$$HgCl, 6HgO,$$

comme le montrent les analyses suivantes :

Dosage du chlore.

	Substance.	Chlore.	En centièmes.	Calcul.
I......	0,958	0,038	3,97	4,52
II......	0,790	0,0335	4,35	

C'est le chlormercurate semercurique à base d'oxyde jaune.

Lorsque le contact des deux corps est prolongé pendant plusieurs semaines, le premier chlormercurate se change en un chlormercurate trimercurique. De l'oxyde jaune, resté plus de six mois en présence de la solution aqueuse de bichlorure, a donné à l'analyse :

Dosage du chlore.

	Substance.	Chlore.	En centièmes.	Calcul.
I.....	0,302	2,248	7,44	7,70
II....	0,304	2,296	7,54	

§ II. — Action du bichlorure sur le bioxyde de mercure en présence de l'alcool.

A. *Oxyde rouge de mercure.*

1°. Action a chaud. — On peut faire bouillir l'oxyde rouge pendant plus d'une heure avec du bichlorure de mercure en solution dans l'alcool sans qu'il change d'aspect, à la longue cependant l'attaque a lieu; mais à partir même du moment où elle commence, elle ne s'opère que très-difficilement. En la soutenant constamment, on finit par convertir complétement l'oxyde en chlormercurate noir cristallin ($HgCl, 2HgO$) quelquefois mélangé de traces d'un produit blanc jaunâtre, qui n'a pu être analysé à cause de la difficulté que l'on éprouve à s'en procurer une

quantité notable, et à le séparer du corps noir auquel il est mêlé. Toutefois son aspect cristallin et la forme de ses cristaux portent à le considérer comme du bichlormercurate mercurique ($2HgCl, HgO$).

2°. Action a froid. *Première disposition.* (Bichlorure en excès.) — Dans le premier temps de contact, l'oxyde ne change point d'aspect, mais à la longue il se convertit en chlormercurate bimercurique noir mélangé d'une petite portion de chlormercurate trimercurique jaune.

Deuxième disposition. (Bioxyde en excès.) — Le bioxyde rouge de mercure n'est pas modifié directement par une petite quantité de solution alcoolique de bichlorure. Il conserve d'abord son aspect et ne fixe pas de bichlorure, mais au bout de quelques jours de contact, dans un flacon bien bouché, on aperçoit sur les parois du flacon de petits cristaux brillants et transparents, qui se forment et croissent avec une grande lenteur. Il faut plusieurs mois pour en obtenir ainsi quelques centigrammes, encore sont-ils toujours mélangés intimement à des produits confus résultant d'une altération incomplète et mal définie du bioxyde, quoiqu'ils n'aient pu être analysés par ces deux motifs; leur aspeet et leur forme les font suffisamment reconnaître pour du bichlormercurate mercurique.

Troisième disposition. — Quand la solution de bichlorure et l'oxyde sont dans les proportions intermédiaires aux deux précédentes, on retombe sur des réactions toujours très-lentes, mais analogues à celles que l'on obtient bien plus rapidement avec les deux corps en présence de l'eau. On arrive à des produits bruns de teintes diverses et d'une constitution trop variable pour être saisie par l'analyse.

B. *Oxyde jaune de mercure.*

1°. *Action à chaud.* — La solution alcoolique de bichlorure transforme l'oxyde jaune en chlormercurate bimercu-

rique noir, mais, après une ébullition assez soutenue, le produit est mêlé d'une poudre jaune-serin très-légère.

2°. *Action à froid.* — A froid, si prolongé que soit le contact des deux corps, l'oxyde jaune ne change pas d'aspect; mais il fixe sur lui 3 équivalents de bichlorure. Du bioxyde laissé pendant trois mois au contact du bichlorure et lavé à l'acool a donné à l'analyse :

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.	Calcul.
0,740	0,0577	7,80	7,70

En résumant les principaux faits qui viennent d'être passés en revue, on peut dire :

1°. Que l'action du bichlorure sur le bioxyde de mercure est toujours la même à chaud, quelle que soit la modification sous laquelle se trouve le bioxyde et quel que soit le liquide en présence (eau ou alcool). Deux corps dans ce cas prennent naissance: l'un, noir et insoluble, HgCl, 2HgO, contenant de l'oxyde rouge; l'autre, blanc et un peu soluble, 2HgCl, HgO. Ici, la température a une très-grande part dans la réaction, puisqu'elle la ramène à des termes invariables et qu'elle la règle au point de faire passer l'oxyde de la modification jaune à la modification rouge;

2°. Que cette même action à froid varie dans ces résultats suivant la nature de l'oxyde, et pour l'oxyde rouge seulement, suivant la nature du dissolvant.

L'oxyde jaune se change toujours dans cette circonstance en chlormercurate trimercurique de même aspect que lui et le renfermant sous sa modification première,

HgCl, 3HgO.

Quant à l'oxyde rouge, si la liqueur mercurielle est en excès, il y a production de chlormercurate noir comme à chaud, quel que soit le dissolvant. Mais si l'oxyde est en excès, l'action varie avec la nature du liquide. Avec l'eau, et avec elle seule, on remarque une action très-prompte, la désagrégation particulière de l'oxyde et la naissance d'un

chlormercurate semercurique hydraté, $HgCl, 6HgO, HO$. Dans ces diverses combinaisons, l'oxyde reste d'ailleurs sous sa modification rouge;

3°. Que, dans un cas spécial, l'action réciproque des deux corps en question est singulièrement modifiée par un agent tout à fait mécanique, le frottement. On a vu, en effet, que le bioxyde trituré dans un mortier avec la solution aqueuse de bichlorure se change en un chlormercurate quadrimercurique noir, $HgCl, 4HgO$, que l'on n'obtient que par ce procédé et qui renferme aussi de l'oxyde rouge.

M. Millon a signalé un phénomène semblable dans la production d'un chlormercurate bimercurique produit lors de l'action du bicarbonate sur le bichlorure.

Le rôle que peut jouer un milieu dissolvant dans une réaction, peut donc dépendre :

1°. De la température;

2°. De la nature du liquide;

3°. Des actions mécaniques qui peuvent être produites au sein du liquide.

D'autres influences pourraient être rappelées ici; mais il suffisait de mettre en relief celles que démontrent les faits exposés ci-dessus.

Remarques sur la constitution et le mode de formation des chlormercurates mercuriques.

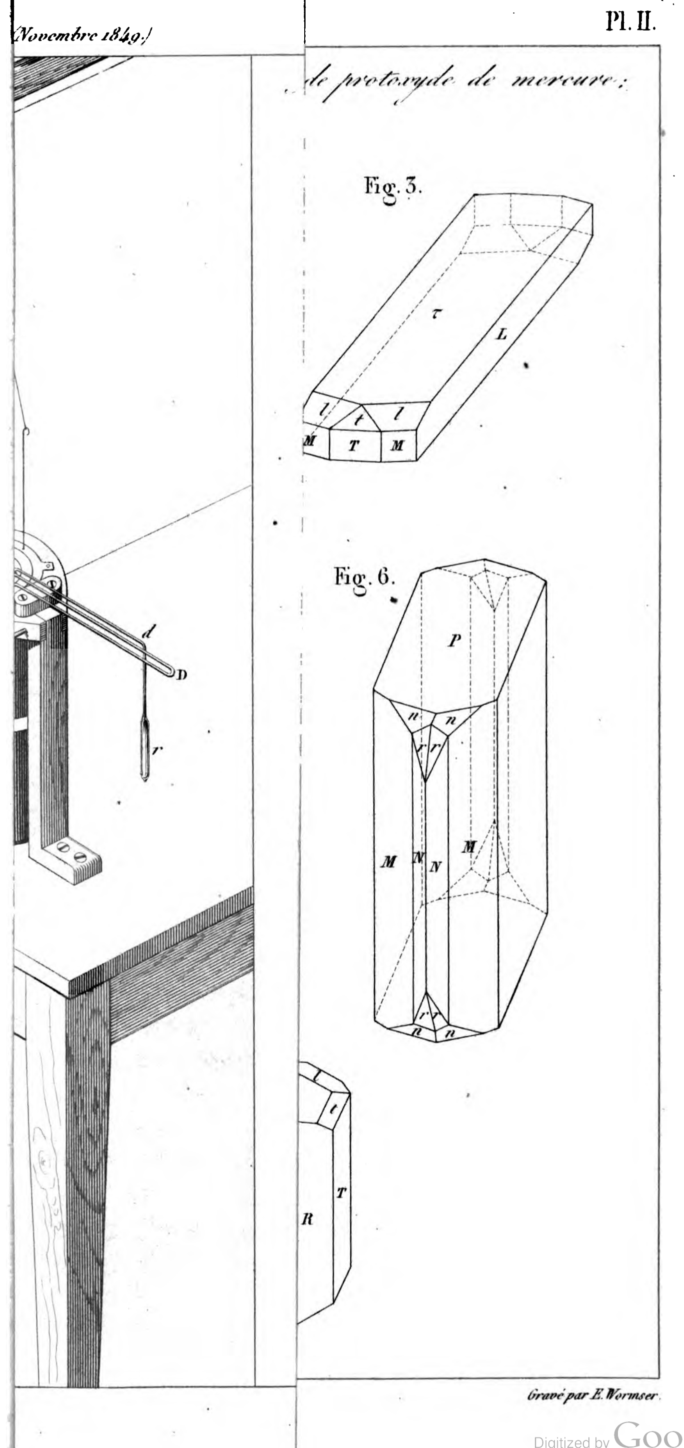
L'acide chlormercurique peut se combiner avec le bioxyde de mercure en six proportions différentes qui présentent les deux corps émis dans les rapports suivants :

$$:: \tfrac{1}{2} : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

La combinaison à équivalents égaux n'a pas encore été produite.

Dans chacun de ces composés à proportions variées, l'oxyde de mercure peut exister sous la modification rouge ou la modification jaune.

Enfin, le même composé peut, indépendamment de ces



Gravé par E. Wormser.

deux circonstances fondamentales, affecter quelquefois plusieurs états isomériques. Que l'on ne s'étonne point alors du grand nombre de corps nés de l'union des deux substances dont il est question. Ce nombre, aujourd'hui, s'élève à quinze, et il n'est probablement pas arrivé à sa dernière limite. Quoi qu'il en soit, il est facile de reconnaître qu'ils constituent déjà deux séries distinctes, renfermant, l'une les chlormercurates à base d'oxyde rouge, l'autre ceux à base d'oxyde jaune, comme le montre le tableau suivant :

CHLORMERCURATES à base d'oxyde *rouge*.	CHLORMERCURATES à base d'oxyde *jaune*.
"	2 HgCl, HgO. Bichlormercurate mercurique blanc jaunâtre. Formé par voie de dissolution, soit à froid, soit à chaud, au sein d'une dissolution de bichlorure.
HgCl, 2HgO. Chlormercurate bimercurique à paillettes noires. Formé par l'ébullition prolongée du bioxyde de mercure en présence du bichlorure en excès, ou dans la précipitation par le bicarbonate sous l'influence du frottement.	HgCl, 2HO. Chlormercurate bimercurique rouge-brique clair. Précipité d'une solution de bichlorure par le bicarbonate de potasse.
"	HgCl, 2HgO. Chlormercurate bimercurique rouge vif, pourpre ou violet. Précipité de 1 volume de solution de bicarbonate alcalin par 3 à 4 volumes de solution de bichlorure.
"	HgCl, 3 HgO. Chlormercurate trimercurique rouge-brique. Précipité du bichlorure en excès et bouillant par le carbonate de potasse.
"	HgCl, 3 HgO. Chlormercurate trimercurique à paillettes brun clair. Précipité de 1 volume de dissolution mercurielle par 1 volume de solution de bicarbonate.

CHLORMERCURATES à base d'oxyde *rouge*.	CHLORMERCURATES à base d'oxyde *jaune*.
"	HgCl, 3 Hg O. Chlormercurate trimercurique amorphe. Produit par l'oxyde jaune et le bichlorure à froid.
Hg Cl, 4 Hg O. Chlormercurate quadrimercurique à paillettes brun foncé. Produit par l'ébullition des eaux mères du bichlorure traité par le bicarbonate ou le carbonate neutre.	Hg Cl, 4 Hg O. Chlormercurate quadrimercurique à paillettes brun doré. Formé par voie de dissolution et déposé par refroidissement des eaux où ont bouilli les chlormercurates bi, tri, quadri et semercuriques.
Hg Cl, 4 Hg O. Chlormercurate quadrimercurique noir, presque amorphe. Formé par l'action à froid du bichlorure sur le bioxyde rouge sous l'influence du frottement.	Hg Cl, 4 Hg O. Chlormercurate quadrimercurique d'aspect variable, amorphe. Formé par l'épuisement des chlormercurates bi et trimercurique par l'eau bouillante.
Hg Cl, 5 Hg O. Chlormercurate quintimercurique en aiguilles brun-noirâtre. Produit par l'action lente du bichlorure sur le bioxyde rouge en excès ou à froid.	"
Hg Cl, 6 Hg O. Chlormercurate semercurique à paillettes brun foncé. Produit par le bioxyde rouge en excès en présence du bichlorure à froid.	Hg Cl, 6 Hg O. Chlormercurate semercurique amorphe. Produit par le bioxyde jaune en excès en présence du bichlorure à froid.
Hg Cl, 6 Hg O, HO. Chlormercurate semercurique hydraté. Produit par le bioxyde rouge en grand excès en présence du bichlorure suffisamment renouvelé, à froid.	"

Un fait frappe dans la formation de ces deux séries distinctes, à chaud ou à froid. C'est par voie de précipitation ou de dissolution que les chlormercurates à base d'oxyde jaune s'obtiennent, même en partant de l'oxyde rouge. Quand on abandonne l'une de ces deux voies pour arriver

à la combinaison, sans que l'oxyde soit préalablement dissous, il faut se servir nécessairement de l'oxyde jaune pour arriver à un composé qui le renferme. Au contraire, si le bichlorure agit sur l'oxyde rouge, sans que celui-ci soit ou devienne soluble, il ne peut déterminer la production d'un chlormercurate à base d'oxyde jaune. Une seule exception existe, et elle est remarquable : c'est la précipitation du bichlorure par le bicarbonate sous l'influence du frottement.

Quant au passage du bioxyde de la modification jaune à la modification rouge dans ces combinaisons si variées, il s'effectue constamment par l'influence prolongée du calorique.

On saisit ici les conditions d'existence des deux états isomériques du bioxyde de mercure. Il semble que l'oxyde rouge se produise sous l'influence du calorique, par voie sèche ou par voie humide, lorsqu'un produit se forme à la température de l'ébullition, et aussi par l'action mécanique du frottement à la température ordinaire.

Le mode de formation du chlormercurate semercurique hydraté donne lieu à une dernière considération de quelque importance. Ce produit, le seul de cet ordre de composés qui contienne de l'eau, résulte de l'association de deux corps dont on ne connaît aucun terme d'hydratation. On se demande nécessairement lequel des deux corps retient l'équivalent d'eau que constate l'analyse. Or il est peu naturel d'admettre que, dans ce cas, ce soit le bioxyde qui supporte l'hydratation, puisqu'il est solide, insoluble, que son affinité pour l'eau, dans cet état, est difficile à comprendre, même en admettant l'action catalytique du bichlorure, et que, d'ailleurs, l'eau ne se trouve dans la combinaison que dans la proportion de 1 équivalent pour 6 équivalents de bioxyde. On croira bien plus volontiers que cet équivalent d'eau est uni au seul équivalent de bichlorure engagé dans le composé par une affinité que fait mieux comprendre

l'état de dissolution du bichlorure. Cette affinité, très-faible d'ailleurs, n'apparaît ici qu'en raison de la présence d'une forte proportion de bioxyde dans la combinaison. Elle n'est trahie, pour ainsi dire, que par la brusquerie avec laquelle le bioxyde surprend l'acide chlormercurique dans son état de dissolution, c'est-à-dire de faible union avec l'eau. C'est là la seule réaction où cette affinité si délicate apparaît; mais elle suffit pour montrer que le bichlorure dissous n'est pas dans le même état moléculaire que le bichlorure solide.

Cette conséquence théorique à laquelle nous avons été conduits depuis longtemps par l'étude des faits consignés dans ce travail, et qu'on ne peut s'empêcher de généraliser en l'appliquant au fait de la dissolution en général, semble corroborée par les vues qu'a émises M. Millon sur les hydrochlorates à propos de la constitution des acides et des bases. Elle acquiert même quelque valeur nouvelle en présence des recherches d'un tout autre ordre de MM. Favre et Silbermann, qui, bien que partis de faits bien différents de ceux cités ici, sont néanmoins arrivés comme nous, et avant nous, à cette proposition qui paraît contenir maintenant une vérité acquise à la science, savoir : qu'un corps dissous est dans un état moléculaire autre que le même corps cristallisé, et que, très-probablement, l'état moléculaire change avec la nature du dissolvant.

EXTRAIT D'UN RAPPORT

Adressé à M. le Ministre de la Guerre relativement au volume d'air à assurer aux hommes de troupes dans les chambres des casernes ;

PAR M. FÉLIX LEBLANC.

La Commission se composait de MM. le Lieutenant général SCHRAMM, Président ; GENTY DE BUSSY, Intendant militaire ; CATHALA, Colonel du Génie ; BOUSSINGAULT, Membre de l'Institut ; BRAULT et MOIZIN, Membres du Conseil de Santé des armées ; LABARRAQUE et GAULTIER DE CLAUBRY, Membres du Conseil de Salubrité ; COCHET, Major au 17e léger ; BOITEUX, Major au 5e dragons ; VILLEMAIN, Sous-Intendant militaire, Secrétaire de la Commission ; LEBLANC, Rapporteur (1).

L'Administration de la Guerre, dans sa sollicitude pour le bien-être du soldat, et cédant au vœu exprimé par le Conseil de santé des armées, a cru devoir déférer à une Commission mixte l'examen d'une question importante pour l'hygiène des troupes, savoir : quel est le volume d'air qu'il convient de fournir aux soldats dans les chambres des casernes pour satisfaire à toutes les conditions de salubrité ?

Dès les premières séances de la Commission, diverses opinions ont été émises sur la valeur du chiffre à adopter pour le volume d'air nécessaire à chaque homme.

La Commission n'a pas tardé à reconnaître que la question était plus complexe qu'elle n'avait semblé de prime abord. Il s'agissait à la fois de poser des principes applicables aux constructions à venir, et de décider si le régime actuel offrait des inconvénients pour la salubrité.

A la question relative à la capacité des chambres pouvait se rattacher aussi la question de l'utilité ou de l'inoppor-

(1) Nous avons pensé que l'extrait de ce travail offrait un intérêt assez général pour être publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

B.

tunité d'une ventilation régulière et continue. M. le colonel Cathala ayant fait observer, qu'à raison du régime adopté dans les casernes, les effets dus au renouvellement accidentel de l'air devaient être assez actifs dans les chambres, la Commission a décidé, sur la proposition de plusieurs membres, qu'une série d'expériences serait entreprise pour constater, par les moyens dont la science dispose, l'altération que l'air des diverses chambres de casernes peut subir à la fin d'une nuit. M. Boussingault, en appuyant cette proposition, a fait observer que, tout en constatant l'état chimique de l'atmosphère confinée, ces expériences devaient avoir spécialement pour but d'arriver à évaluer l'effet du renouvellement accidentel de l'air par les jointures et par l'ouverture fréquente des portes, lors des entrées et sorties nocturnes des soldats (1).

En effet, l'expérience ayant fait connaître la quantité d'acide carbonique qu'un homme de vingt-cinq à trente ans peut produire moyennement par heure (2), on peut, à l'aide de cette donnée, calculer la quantité de ce gaz qui devrait être versée dans une enceinte de capacité déterminée par un certain nombre d'hommes au bout d'un temps donné, et en supposant le renouvellement de l'air interdit d'une manière absolue. Or la comparaison de ce chiffre à celui que fournit l'analyse, peut permettre de conclure, par différence, l'effet dû au renouvellement de l'air.

Une Sous-Commission, composée de MM. Boussingault, le colonel Cathala, le docteur Brault, Gaultier de Claubry, le major Boîteux, le major Cochet et Leblanc, a été désignée par M. le lieutenant général comte Schramm, président, pour procéder aux expériences propres à éclairer

(1) Par suite d'une mesure hygiénique bien conçue, non-seulement il n'existe pas de latrines dans les chambres des soldats, mais encore l'usage de vases de nuit y est interdit.

(2) L'âge des soldats français est habituellement compris entre vingt et un et trente ans.



la question, et pour présenter ses conclusions à la suite de cette étude. Les expériences, arrêtées d'abord par la Sous-Commission, ont eu pour objet l'analyse de l'air dans trois casernes situées dans des conditions différentes.

Indépendamment des expériences chimiques, la Commission s'est proposé, d'après le vœu émis par M. le colonel Cathala, de constater, par des mesures anémométriques, l'effet du renouvellement de l'air à l'aide de ventouses établies récemment dans plusieurs casernes par les soins de MM. les officiers du génie, chargés du casernement de Paris.

Le jaugeage du volume d'air écoulé par les cheminées en relation avec ces ventouses offrait beaucoup d'intérêt pour reconnaître jusqu'à quel point ces effets auxiliaires auraient pu compenser une réduction dans le volume d'air attribué à chaque homme.

La Commission vient aujourd'hui accomplir sa mission, en rendant compte des expériences auxquelles elle s'est livrée, des documents qu'elle a recueillis, et en présentant les conclusions qui lui paraissent découler de son travail.

Avant d'entamer le récit des expériences, nous croyons qu'il ne sera pas inutile de présenter ici un résumé des données que possède déjà la science sur les causes les plus habituelles d'altération de l'air, sur la valeur de ces altérations et sur l'emploi des moyens propres à obvier à ces effets, soit en augmentant convenablement la capacité de l'enceinte close, soit en ayant recours à une ventilation régulière et continue.

Pour le cas dont nous avons à nous occuper, nous ferons abstraction des émanations putrides qui peuvent s'exhaler dans les salles d'hôpital, de la viciation de l'air par les appareils à éclairage, par la combustion libre du charbon dans les brasiers, etc.

En considérant ce qui se passe dans les chambres des casernes, et en se bornant aux causes d'altération dues

à la respiration et à la transpiration pulmonaire et cutanée, qu'on peut envisager comme étant les plus efficaces (lorsque les mesures hygiéniques de propreté sont rigoureusement observées), on peut adopter les chiffres suivants pour juger de la valeur de ces effets.

Le volume d'acide carbonique versé dans l'air par la respiration d'un soldat pendant la nuit, peut être évalué à 12 litres au moins par heure, d'après M. Scharling. Cette quantité de gaz carbonique est comparable à celle qui résulterait de la combustion de 6gr,50 de charbon pur environ (1).

En outre, un homme adulte peut produire 40 grammes au moins de vapeur d'eau par heure, par l'influence de la transpiration pulmonaire et cutanée réunies. On voit donc que ces données peuvent permettre jusqu'à un certain point de prédire le degré d'altération de l'air dû aux causes précédentes dans une enceinte habitée et supposée hermétiquement close pendant un temps déterminé, ainsi que nous l'avons fait observer plus haut.

---

(1) Ce chiffre résulte des expériences exécutées par M. Scharling sur la respiration d'un soldat danois de 26 ans, à l'état de sommeil. (SCHARLING, Recherches sur la quantité d'acide carbonique expirée par l'homme dans les vingt-quatre heures, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. VIII, p. 478.) Nous avons adopté le chiffre précédent comme un minimum; nous sommes au surplus portés à le regarder comme préférable, pour les circonstances particulières où nous avons opéré, aux chiffres fournis par les intéressantes expériences de MM. Andral et Gavarret. D'après ces savants observateurs, la quantité d'acide carbonique exhalée par le poumon dans l'espèce humaine, varie avec le sexe, l'age, le développement du système musculaire, etc.; mais, en général, un homme de vingt à trente ans, de système musculaire moyen, brûlerait environ 11 grammes de carbone par heure, ce qui équivaut à 20lit,3 d'acide carbonique environ. (ANDRAL et GAVARRET, Recherches sur la quantité d'acide carbonique exhalée par le poumon dans l'espèce humaine, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome VIII, page 129.) L'adoption du chiffre de M. Scharling pour les calculs auxquels la Sous-Commission s'est livrée ne saurait avoir d'inconvénients. Si ce chiffre est réellement trop bas, il sera démontré que l'influence du renouvellement accidentel de l'air dans la plupart des chambres des casernes est encore plus prononcée qu'on ne l'a admis.

Toutes choses étant égales d'ailleurs, il est évident que les effets dus à la présence des fluides nuisibles dans une enceinte habitée, pourront être atténués et disparaître même, soit en augmentant la capacité de l'enceinte, soit en renouvelant l'air de cette même enceinte. Mais, pour satisfaire à une solution pratique, il faut nécessairement se renfermer dans des limites inférieures à celles que le raisonnement porterait à indiquer.

Nous croyons devoir faire remarquer dès à présent qu'il convient de distinguer plusieurs genres d'enceintes, eu égard au degré d'importance qu'il faut accorder à la capacité ou à l'énergie du renouvellement de l'air.

Ainsi nous distinguerons :

1° Les enceintes où le séjour est permanent ou dépasse au moins la durée d'un jour : telles sont les cellules de prisons, les salles d'hôpital ;

2° Les enceintes où le séjour est très-limité et ne dépasse pas la durée d'une nuit.

Dans le premier cas, on pourra faire abstraction de la capacité de l'enceinte, comme ayant peu d'influence. Une enceinte placée dans les conditions supposées exige nécessairement que l'on ait recours à la ventilation. La capacité ne fera que retarder le moment où cette ventilation deviendra nécessaire.

Dans le second cas, la capacité de l'enceinte devra être prise en considération, puisqu'en augmentant convenablement cette capacité, on peut se dispenser de recourir à une ventilation artificielle (1), vu la durée limitée du séjour. Dans ce même cas, un abaissement dans le chiffre qui exprime le volume d'air individuel n'entraîne pas (entre certaines limites) d'inconvénients aussi graves que dans le cas précédent, puisque le retour des hommes à l'air libre

(1) Nous entendrons dorénavant par ventilation artificielle, une ventilation continue et régulière déterminée, soit par des cheminées d'appel, soit par des moyens mécaniques.

peut compenser ou atténuer les effets nuisibles que pourrait provoquer la clôture.

Tel est précisément le cas qui nous occupe.

Cherchons maintenant dans les faits et dans les expériences connus quelques lumières pour nous guider dans la question de limites qu'il s'agit de résoudre.

L'expérience a appris que la vie ne pouvait se soutenir dans une atmosphère très-appauvrie d'oxygène par la respiration des hommes, la partie de ce gaz qui a disparu se trouvant remplacée par un volume correspondant d'acide carbonique.

Lorsqu'une atmosphère contient 4 à 5 pour 100 d'acide carbonique en volume formé aux dépens de l'oxygène de l'air, la combustion ne peut plus se soutenir; les bougies s'éteignent dans une semblable atmosphère. Les hommes peuvent y vivre, mais la respiration y est très-pénible. Des ouvriers mineurs se sont trouvés, dans plusieurs cas, soumis momentanément à cette influence; mais on s'exposerait à des accidents graves en séjournant quelque temps dans un semblable milieu.

La proportion de 4 pour 100 d'acide carbonique en volume est aussi celle qui est habituellement contenue dans l'air exhalé par l'homme. On peut admettre que cette proportion constitue déjà une dose nuisible dont l'organisme provoque l'expulsion.

En supposant un homme enfermé dans une enceinte exactement close, si l'analyse chimique indique une proportion de 4 pour 100 en volume d'acide carbonique, dans l'atmosphère, on pourra en conclure que la totalité de l'air contenu dans l'enceinte a déjà passé par les poumons; la moitié de l'air seulement aura été inspirée, si la proportion d'acide carbonique est de 2 pour 100; ainsi de suite; enfin, si la proportion de ce gaz n'atteint que $\frac{1}{2}$ pour 100, on pourra admettre que le $\frac{1}{8}$ seulement de l'air a passé par les poumons.

Il serait assez naturel de penser que déjà à ce terme l'atmosphère a acquis des propriétés capables d'influencer défavorablement nos organes, surtout si l'on a égard aux effets divers qui peuvent accompagner la production de l'acide carbonique dans l'exhalation pulmonaire et cutanée.

Nous avons admis qu'une atmosphère amenée au même degré d'altération que l'air qui sort de nos poumons, ne saurait être respirée sans inconvénients immédiats; nous allons maintenant consulter l'expérience pour reconnaître quel devra être au-dessous de cette limite le volume d'air à fournir à un homme pour que la respiration s'effectue sans gêne ni malaise. Indépendamment de la proportion de gaz carbonique, il faudra avoir aussi égard au degré d'humidité que l'enceinte pourrait acquérir sous l'influence du séjour des hommes, afin que l'évaporation pulmonaire et cutanée s'effectue d'une manière normale.

A cet égard, la science possède déjà plusieurs données appuyées sur des expériences faites avec soin et régularité; nous allons en donner l'analyse comme propre à éclairer la question d'hygiène soumise à la Commission.

Dans son Traité de la chaleur et dans les instructions publiées sur l'assainissement des salles d'école, M. Péclet admet qu'il faut au moins 6 mètres cubes d'air par homme et par heure, pour que le séjour dans une atmosphère confinée offre toutes les circonstances favorables à la salubrité. Pour adopter ce chiffre, M. Péclet s'est fondé :

1° Sur la nécessité de dissoudre dans l'air la transpiration pulmonaire et cutanée; or, le chiffre précédent représente précisément le volume d'air à moitié saturé à 15 degrés qui arriverait au bout d'une heure à l'état d'humidité extrême sous l'influence du séjour d'un homme;

2° Sur les expériences entreprises dans les salles ventilées et en faisant abstraction de toute opinion théorique préconçue.

Ainsi, dans une salle d'école où un système de chauffage

et de ventilation combinée a été établi d'après les indications de M. Péclet, ce savant a reconnu qu'avec une ventilation moindre de 6 mètres cubes par heure et par individu, on n'arrivait point à expulser l'odeur sensible qui se développait dans l'enceinte. Cette odeur est très-perceptible pour des organes délicats au moment où l'on pénètre dans un semblable milieu en venant de l'air libre.

L'un de nous, dans un travail sur l'air confiné (1), a eu l'occasion de vérifier le fait précédent dans une salle d'école, et il a de plus déterminé la composition variable de l'air correspondante à divers degré de ventilation.

A la Chambre des Députés, il existe des appareils spéciaux pour renouveler d'une manière active l'air de la salle pendant les séances. Or, suivant M. Péclet, lorsque la ventilation est inférieure à 6 mètres cubes par personne et par heure, l'assistance réclame ordinairement une augmentation d'activité dans le foyer d'appel, situé dans les combles. Dans ce cas, l'air est jugé lourd, et la respiration ne se fait pas avec la même aisance. A en juger par l'état du thermomètre, cet effet ne saurait être attribué à la température seule, comme on serait tenté de le supposer.

L'été, la ventilation est toujours plus forte; elle est souvent portée au delà de 12 mètres cubes par heure et par personne. Dans ces circonstances, la ventilation a aussi pour but de rafraîchir l'enceinte par l'air venant des caves (2).

La Chambre des Communes à Londres est aussi ventilée, et le renouvellement de l'air y est encore plus actif que dans la salle du Palais-Bourbon. Le système de ventilation est conçu de manière à éviter, autant que possible, le mélange de l'air respiré avec l'air pur arrivant par une multitude d'orifices situés aux différents niveaux des gradins. Il est

---

(1) Félix Leblanc, Recherches sur la composition de l'air confiné (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 223.)

(2) L'hiver, l'air destiné à la ventilation pénètre dans la salle après s'être préalablement échauffé.

d'ailleurs démontré que plus la température est élevée dans une enceinte, plus le besoin du renouvellement de l'air se fait sentir.

Les exemples que nous venons de citer semblent donc appuyer l'adoption du chiffre de 6 mètres cubes par heure et par personne, lesquels seraient fournis par la ventilation dans une enceinte habitée de capacité insuffisante, surtout lorsque le séjour doit se prolonger (1).

Quant à la capacité à donner aux enceintes non ventilées, nous croyons que le chiffre précédent peut être considéré comme une limite qui ne s'appliquerait rigoureusement qu'à une construction fictive où l'air ne se renouvellerait pas. Passons à l'examen des conditions où la gêne dans la respiration peut commencer à devenir sensible dans des enceintes fermées.

Dans l'amphithéâtre de la Sorbonne l'air devient ordinairement lourd et saturé d'humidité au bout d'une leçon d'une heure et demie lorsque la salle est remplie. Eu égard à la capacité de l'enceinte et au nombre des individus, le volume d'air est un peu inférieur à 1 mètre cube par heure et par personne.

L'analyse de l'air recueilli dans cette salle après une leçon, a indiqué 7 millièmes d'acide carbonique en volume ajouté à l'atmosphère de l'enceinte par les effets de la respiration (2).

Dans la salle d'école dont il a été question plus haut, qui avait été complétement fermée pendant quatre heures, l'air était devenu lourd sous l'influence de la respiration. L'ins-

---

(1) Nous remarquerons que, même avec cette dose de ventilation, l'air n'est jamais amené au même degré de pureté que l'air normal. Ainsi l'analyse y démontre souvent une proportion d'acide carbonique triple ou quadruple de celle qui existe dans l'air normal.

(2) Les chiffres relatifs à la proportion d'acide carbonique contenus dans le Mémoire cité sur l'air confiné sont exprimés en poids; pour être exprimés en volumes, ils doivent être réduits à peu près dans le rapport de 2 à 3.



pecteur se plaignait de la chaleur, et attendait avec impatience l'ouverture des fenêtres. La température intérieure n'était cependant que de 18 degrés centigrades, la température à l'extérieur étant de 16 degrés. L'odeur était très-perceptible dans la salle. Le volume d'air par individu et par heure était de 1 mètre cube. La proportion d'acide carbonique trouvée était comprise entre 6 et 7 millièmes en volume. Des résultats semblables ont été constatés dans un dortoir à la Salpêtrière, où l'encombrement avait réduit le volume d'air individuel à $1^{mc},5$ par heure.

Il a semblé naturel de conclure, de plusieurs expériences de ce genre, que la proportion d'acide carbonique accumulée dans une enceinte par les effets de la respiration, pouvait, jusqu'à un certain point, servir de mesure du degré d'insalubrité, et décider de l'utilité plus ou moins prochaine du renouvellement de l'air, sans entendre attribuer pour cela à l'acide carbonique seul les effets nuisibles d'un séjour prolongé dans un air confiné.

Les méthodes d'observation dont la science dispose ne permettraient d'ailleurs pas d'arriver à évaluer la proportion, infiniment petite, des matières miasmatiques dont l'action nuisible sur l'organisme est généralement admise.

Lorsqu'une enceinte fermée n'est pas ventilée, ou ne renferme ni poêle, ni cheminée [qui sont de véritables appareils de ventilation, surtout lorsqu'ils sont en activité (1)], alors l'échange entre l'air extérieur et l'air intérieur ne saurait être bien actif, les portes et croisées fermant bien (2).

---

(1) L'air d'une chambre à coucher d'une capacité de 81 mètres cubes et occupée par deux personnes, ayant été recueilli au bout d'une nuit, a fourni à l'analyse sensiblement les mêmes résultats que l'air normal. Or cette chambre était pourvue d'une cheminée qui était restée en activité pendant la nuit.

(2) Dans une chambre close où votre Rapporteur a séjourné pendant dix heures après avoir collé du papier sur les jointures, la quantité d'acide carbonique s'est trouvée au bout de ce temps = 0,0065 en volume. La ca-

Il serait impossible de calculer, même par approximation, l'effet dû au renouvellement de l'air par les fissures d'après des données physiques et mécaniques.

Le seul moyen qui permette d'évaluer avec quelque approximation cet effet, consiste à comparer la quantité d'acide carbonique, qui a dû être versée dans l'enceinte par les effets connus de la respiration, à la quantité que l'analyse accuse au bout d'un temps déterminé. Tel est le principe d'après lequel la Sous-Commission s'est dirigée dans ses recherches.

Ces considérations, justifiées par les expériences qui seront rapportées plus bas, ont de l'intérêt; elles conduisent à la solution d'une question de physique et de mécanique relative au mouvement de l'air, qui, dans ces circonstances particulières, ne s'est trouvée abordable qu'à l'aide de l'analyse chimique. Pour nous faire d'avance quelques idées sur les limites qu'il convient d'adopter pour la capacité des chambres non ventilées, examinons quel serait, à diverses époques, l'état d'une atmosphère confinée dans laquelle un homme séjournerait pendant huit heures.

Les calculs qui vont suivre sont faits en admettant une production de 42 grammes ou 21 litres environ d'acide carbonique par heure (Andral et Gavarret), et en supposant l'enceinte d'une capacité égale à 10 mètres cubes, le renouvellement de l'air étant nul par hypothèse (1).

Au bout de	2 heures	il y aura	42 litres d'ac. carbon.	ou	0,0042
»	4		84	»	0.0084
»	6		126	»	0,0126
»	8		168	»	0,0168

pacité de la pièce étant sensiblement = 13 mètres cubes, si l'on admet 12 litres d'acide carbonique par heure comme pour les calculs rapportés plus bas, on aurait 92 dix-millièmes pour l'altération qu'aurait dû subir l'air, s'il n'y avait pas eu renouvellement. En admettant 18 litres par heure, on aurait 1,3 pour 100.

(1) Ces chiffres sont certainement supérieurs à la réalité pour les circonstances des expériences qui seront rapportées plus bas.

Mêmes calculs pour une enceinte de 20 mètres cubes, toutes choses égales d'ailleurs.

Au bout de 2 heures	il y aura 42	litres d'ac. carbon.	ou	0,0021
» 4	84		»	0,0042
» 6	126		»	0,0063
» 8	168		»	0,0084

En adoptant les chiffres des expériences de M. Scharling sur un soldat endormi, et qui nous paraissent devoir se rapprocher davantage de la réalité (pour les circonstances qui ont présidé à nos expériences), nous formerons les tableaux suivants, qui pourront, dans tous les cas, exprimer un minimum des effets d'altération dus à l'acide carbonique expiré.

Enceinte de 10 *mètres cubes, sans renouvellement d'air.* (I.)

Au bout de 2 heures	il y aura 24	litres d'acide carbon.	ou	0,0024
» 4	48		»	0,0048
» 6	72		»	0,0072
» 8	96		»	0,0096

Enceinte de 20 *mètres cubes, toutes choses égales d'ailleurs.* (II.)

Au bout de 2 heures	il y aura 24	litres d'acide carbon.	ou	0,0012
» 4	48		»	0,0024
» 6	72		»	0,0036
» 8	96		»	0,0048

Les chiffres rapportés au tableau n° I sont de nature à rassurer, même sur un volume de 10 mètres cubes, puisque au bout de huit heures l'air ne se trouverait pas encore amené à 1 centième d'acide carbonique en volume, même en supposant le renouvellement de l'air nul.

Les chiffres du tableau n° II sont tels, qu'on peut conclure, sans expérience préalable, qu'une chambre de caserne où chaque homme trouverait 20 mètres cubes d'air pour huit heures de séjour ne renfermerait pas au bout de ce temps un air assez altéré pour affecter la respiration des

hommes d'une manière nuisible, à raison de la privation d'oxygène et de la présence de l'acide carbonique.

Abordons maintenant le récit des expériences qui font particulièrement l'objet de ce Rapport; nous essayerons ensuite de les discuter, et d'en déduire quelques conclusions pratiques.

La Sous-Commission a fait choix de casernes qui présentaient les conditions les plus diverses, eu égard à la capacité des chambres, à l'exposition, au nombre des fenêtres, etc.

Nous ne donnerons ici que le résultat des expériences exécutées par votre Rapporteur à l'aide d'un appareil identique à celui que M. Boussingault a employé récemment pour évaluer les variations des proportions d'acide carbonique dans l'air normal. Les détails se trouvent consignés à la suite du Rapport adressé à l'Administration.

Nous ferons remarquer que, pour chaque expérience relative à l'analyse de l'air, l'un de nous s'est constamment assuré, la veille, que la ventilation de la chambre en expérience avait été faite avant le coucher des soldats, de manière à ramener l'air au degré de pureté de l'air normal (1).

Première expérience.

La première expérience a été faite dans une chambre de la caserne de l'Assomption, rue Neuve-Luxembourg. Les chambres de cette caserne, qui ont presque toutes 4 mètres d'élévation, offrent les meilleures conditions que la Sous-Commission ait rencontrées, eu égard au volume d'air individuel et à la clarté donnée par quatre vastes croisées, deux sur chaque face. La capacité de cette chambre était, toutes corrections faites, = 341 mètres cubes; elle contenait vingt-cinq hommes (2). Le volume d'air par homme était donc

(1) Les chiffres des expériences que nous présenterons dans ce Rapport sont corrigés de la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air normal

(2) Au moment où les hommes ont pénétré dans la chambre pour se coucher, une odeur très-appréciable s'est fait sentir dès l'entrée du cinquième homme.

$= 13^{m.c.},6$. Les soldats (voltigeurs du 17e léger) ont séjourné dix heures un quart dans la pièce. Au bout de ce temps, l'analyse de l'air a indiqué la présence de 0,0032 d'acide carbonique en volume, quantité presque décuple de celle qui existe dans l'air normal.

En pénétrant dans la chambre le matin, on a senti une très-légère odeur ; néanmoins, l'un de nous a pu séjourner pendant une heure dans cette enceinte, sans éprouver aucune gêne dans la respiration, et sans dégoût ni répugnance.

En s'appuyant sur les expériences de M. Scharling, déjà citées, on trouve que l'atmosphère de la chambre aurait dû contenir 0,0094 d'acide carbonique en volume.

Ainsi l'effet de la ventilation accidentelle aurait réduit la proportion d'acide carbonique au tiers de ce qu'elle aurait été dans l'hypothèse d'une absence complète de renouvellement de l'air. En d'autres termes, les effets sont comparables à ce qu'ils eussent été dans une enceinte de capacité triple, mais où l'air ne se serait pas renouvelé.

Deuxième expérience.

Dans une deuxième expérience de vérification, exécutée dans la même chambre et exactement dans les mêmes conditions, on a trouvé, à très-peu de chose près, la même proportion d'acide carbonique. Les circonstances différaient très-peu de celles observées dans l'expérience précédente. On a, de plus, déterminé la proportion de vapeur aqueuse contenue dans l'enceinte.

On a trouvé $7^{gr},67$ par mètre cube. L'air de la chambre aurait contenu $10^{gr},3$ s'il avait été saturé.

L'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu au même moment que $3^{gr},5$ par mètre cube.

Troisième expérience.

Cette expérience a été faite dans une chambre de la caserne située rue de Babylone. Hauteur, $3^{m},25$. Capa-

cité, 600 mètres cubes (cinquante-deux hommes). Volume individuel, 11^{mc},54. La chambre offre sept fenêtres, fermant très-mal, et deux portes. Les fenêtres ne règnent que sur une seule face. Durée du séjour, dix heures trois quarts.

La proportion d'acide carbonique a été trouvée de 0,0034 en volume.

La quantité de vapeur aqueuse représentait 7^{gr},08 par mètre cube. L'air, supposé saturé, aurait contenu 9^{gr},7 par mètre cube.

L'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu, au même moment, que 3^{gr},2 de vapeur aqueuse par mètre cube.

La quantité d'acide carbonique, réellement produite, aurait dû amener l'air à 1 pour 100 en volume.

On voit que dans ces circonstances particulières, vu le grand nombre des fenêtres et leur mauvais état de clôture, l'altération de l'air ne s'y est pas trouvée plus prononcée qu'à la caserne de l'Assomption, bien que le volume d'air individuel fût moindre.

Les résultats de ces deux analyses, effectuées dans deux casernes différentes, sont de nature à rassurer sur la salubrité de ces chambres dans les circonstances où l'on a opéré.

Quatrième expérience.

Cette quatrième expérience a été faite à la caserne du quai d'Orsay (quartier d'infanterie). On a choisi une chambre placée, à tous égards, dans des conditions très-défavorables. La hauteur n'est que de 2^{m},6. La chambre ne possède qu'une seule fenêtre, et une seule porte donnant sur un corridor non aéré. La capacité corrigée était de 94 mètres cubes; le nombre d'hommes de onze. Volume d'air individuel, 8^{mc},54. Le séjour a duré dix heures.

L'odeur, dans cette chambre, a paru un peu plus prononcée que dans les autres; néanmoins on y a séjourné sans trop de dégoût ni de répugnance.

La proportion d'acide carbonique a été trouvée de 0,0088 en volume.

La quantité effectivement produite aurait amené l'air à 0,0143 d'acide carbonique en volume.

La quantité d'humidité était de $9^{gr},6$ par mètre cube; l'air saturé aurait contenu $11^{gr},6$; l'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu que $3^{gr},2$.

Les résultats de cette analyse expriment combien les conditions du casernement dans ces chambres sont défavorables, eu égard au volume d'air départi à chaque homme. L'humidité approche de l'état de saturation, et la proportion d'acide carbonique y est triple au bout du même temps de ce qu'elle est dans les chambres de la caserne de l'Assomption, par exemple. On remarquera aussi, qu'eu égard aux conditions défavorables d'aération de cette chambre, l'effet du renouvellement accidentel de l'air par les jointures y est bien moins prononcé que dans les autres casernes.

Il conviendrait donc, dans ces circonstances désavantageuses, de réduire le nombre d'hommes dans ces chambres, de manière à ramener les conditions du séjour à ce qu'elles sont dans les autres casernes, eu égard au volume d'air.

Nous avons supposé que, dans la zone de respiration, l'air des chambres avait à peu près une composition semblable à celles des autres régions de l'enceinte; mais il est évident que si les lits sont rapprochés jusqu'au contact, et que les hommes couchés soient placés en regard, il pourra arriver que chacun respire un air beaucoup plus impur, et participant davantage de la nature de l'air expiré. C'est ce qui arrive habituellement par suite de l'inobservation fréquente du règlement qui prescrit l'écartement des lits.

Expériences anémométriques.

La Sous-Commission s'est livrée à une série d'expériences anémométriques à l'effet de jauger le courant d'air qui s'écoule par les ventouses établies nouvellement dans diverses

casernes par les soins de MM. les officiers du génie chargés du casernement de Paris. Pour juger du maximum des effets que l'on peut obtenir à l'aide de simples ventouses et de cheminées, et sans le concours de foyers, nous avons commencé les expériences aux écuries de la caserne du quai d'Orsay.

Sans entrer dans les détails contenus dans les pièces justificatives du Rapport, nous dirons seulement ici qu'une des ventouses de l'écurie n° 5, qui correspond à une cheminée de 8 mètres de hauteur, a fourni un écoulement d'air de 334 mètres cubes par heure pour un excès de température de 4°,5 environ.

Les dix-sept ventouses réunies de cette écurie, qui compte 87 chevaux, ont pu fournir, le jour de l'expérience, environ 5000 mètres cubes d'air; soit 57 mètres cubes d'air par heure et par cheval. Ce volume d'air est un peu supérieur à celui qui correspond à chaque cheval dans la belle et vaste écurie de l'ancien manége à l'École Militaire. Cette dernière possède, en effet, une capacité de 2980 mètres cubes, et contient 57 chevaux (1).

En présence des résultats énoncés, il demeure démontré que le mode de ventilation adopté pour l'écurie n° 5 au quai d'Orsay, constitue un système d'appel puissant, et satisfaisant largement aux besoins d'aération. Pendant les temps froids, rien ne s'oppose à ce que plusieurs ventouses soient fermées par les trappes dont elles sont munies. La chaleur animale produite par les chevaux pourra maintenir une température moyenne plus convenable qu'elle ne le serait peut-être, toutes les ventouses fonctionnant à la fois, et sans réduire d'une manière préjudiciable le volume d'air utile.

---

(1) On sait que dans cette écurie la ventilation a lieu par de simples vasistas béants, et l'analyse rapportée par l'un de nous dans un travail récent, prouve que la pureté de l'air y est satisfaisante.

Nous avons voulu ensuite juger de l'effet des ventouses établies à la caserne de Lisieux, située rue des Carmes, et qui a été occupée le 1[er] avril.

La dépense de l'air écoulé à 4 heures du matin par la ventouse n° 1, a été de 129 mètres cubes; ce qui fait, d'après le nombre de chambres auxquelles cette ventouse correspond et d'après le nombre des hommes, un volume de $2^{mc},4$ d'air pur par heure et par homme, en vertu de cette ventilation. La seconde ventouse a donné $146^{mc},6$, ce qui correspond (vu l'occupation restreinte de cette partie du bâtiment au moment de l'expérience) à 7 mètres cubes d'air par homme et par heure.

Ces résultats prouvent qu'avec des ventouses suffisamment multipliées, on peut venir en aide d'une manière efficace au défaut de capacité des chambres.

Dans toutes les expériences exécutées dans les diverses casernes, M. Perrin, capitaine du génie, a bien voulu prêter à la Sous-Commission son concours éclairé; nous nous faisons un devoir de lui exprimer ici notre reconnaissance.

En terminant, nous rappellerons que la solution relative au volume d'air dans les chambres pourrait varier avec les circonstances observées dans le régime du casernement. Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, les mesures d'hygiène et de propreté rigoureusement observées, et nous avons admis que l'air qui s'infiltrait dans les chambres possédait une pureté parfaite.

La Sous-Commission croit devoir exprimer le regret qu'elle a éprouvé en constatant que dans toutes les casernes les mesures hygiéniques les plus importantes ne sont pas constamment observées.

En général, les salles de police et les prisons des casernes présentent une capacité très-restreinte eu égard au nombre de prisonniers qu'elles peuvent être appelées à contenir. Cette circonstance peut devenir d'autant plus

nuisible, que les moyens de renouvellement de l'air y manquent presque toujours; et cependant, dans les enceintes de cette nature, l'air se trouve vicié non-seulement par les causes ordinaires, mais aussi par les émanations qui proviennent des déjections des prisonniers.

En résumé, les expériences auxquelles la Sous-Commission s'est livrée ont démontré que, dans l'état actuel du casernement à Paris, l'altération de l'air dans les chambres n'atteint pas, à la fin de la nuit, et dans les circonstances les plus défavorables, un degré qui puisse être considéré comme alarmant pour la salubrité. Le maximum de la proportion d'acide carbonique trouvée, atteint à peine 0,01 en volume, et l'état hygrométrique s'est toujours trouvé inférieur au terme de la saturation pour la température observée. Ces mêmes analyses ont démontré que, dans les chambres des casernes, le renouvellement accidentel de l'air par les jointures et par l'ouverture des portes pendant les entrées et sorties nocturnes des soldats, dépasse l'effet qui s'observe dans la plupart des chambres habitées et closes, et dans les dortoirs des hôpitaux. Les expériences anémométriques ont constaté l'efficacité des moyens auxiliaires de ventilation adoptés par MM. les officiers du génie chargés du casernement de Paris. L'établissement de ventouses en relation avec des cheminées régnant sur toute la hauteur des bâtiments, permet de réaliser des effets ventilatoires assez énergiques en vertu de faibles excès de température entre l'air de la cheminée et l'air extérieur.

En conséquence d'un Rapport du Comité des fortifications, par décisions de M. le Ministre de la Guerre, en date du 21 octobre 1845 et du 12 novembre 1846, MM. Leblanc et Perrin ont été chargés de rédiger un programme d'expériences et d'études pour proposer les moyens les plus efficaces et les moins dispendieux applicables à l'assainissement des casernes.

En conséquence de la proposition faite dans ce programme, d'organiser, avec le concours de Messieurs les médecins et chirurgiens militaires, une

statistique médicale au point de vue de l'influence du casernement, la Commission de salubrité des casernes a été constituée comme il suit :

MM. Perrin, Capitaine du Génie attaché au casernement de Paris, secrétaire;
Leblanc, répétiteur de Chimie à l'École Polytechnique;
Soudan, Chirurgien militaire } attachés à l'Hôpital militaire
Barthez, Médecin militaire } du Gros-Caillou.

ANALYSE DES GLANDS,

Suivie de considérations sur la présence du sucre de lait dans les graines des végétaux;

Par M. H. BRACONNOT.

M. Laurent, professeur à l'Ecole forestière, m'ayant témoigné le désir de connaître la composition des glands du chêne vulgaire, m'envoya pour les examiner de ces fruits nouvellement recueillis sur le *Quercus racemosa* et *sessiliflora*. Je me suis livré d'autant plus volontiers à leur examen que, dans plusieurs circonstances, ces fruits, malgré leur âpreté, ont servi à adoucir les horreurs de la famine. D'ailleurs, on sait que plusieurs espèces de chênes produisent des glands doux, qui offrent un aliment aussi sein qu'agréable; tel est notamment celui nommé *ballotte* qui fournit les marchés de Bonne, d'Alger, de Constantine, et qui est un objet de culture lucratif dans quelques contrées de l'Espagne et du Portugal, où ses glands se vendent avec le même débit que la châtaigne en France. En entreprenant ces recherches, j'avais conçu l'espérance qu'il serait peut-être possible de priver les glands de nos forêts du tanin qui les rend acerbes; mais je dois dire, tout d'abord, que mes essais à cet égard ont été sans succès.

Cent grammes de glands récents, préalablement privés de leur enveloppe extérieure, afin de mettre à nu les cotylédons, ont perdu par la dessiccation 31gr,8 d'humidité.

J'ai pilé la même quantité de ces fruits, toujours à l'état frais, dans un mortier de marbre, en y ajoutant successive-

ment une petite quantité d'eau, pour les réduire en une bouillie homogène. Celle-ci, lavée sur un tamis de soie, sous un léger filet du même liquide, a fourni d'abord une liqueur brunâtre, sucrée, astringente, laquelle, mise à part, s'est éclaircie par le repos, en laissant déposer de l'amidon.

En continuant les lavages, il en est résulté un second liquide, qui, après avoir laissé déposer tout l'amidon qu'il retenait en suspension, est resté trouble et n'a pu s'éclaircir de lui-même, que lorsque la fermentation y a développé un léger excès d'acide. Voici quelles sont ses réactions : Les acides, l'eau de chaux, l'eau de baryte, l'alcool, y produisent des précipités, et la liqueur devient limpide et incolore.

Le précipité formé par l'acide sulfurique très-affaibli, recueilli sur un filtre et bien lavé, est d'un jaune fauve, insipide au goût, mais il s'aigrit étant renfermé dans un flacon bouché. Mis en contact avec le sulfate ferrique, il prend une couleur noire foncée. Desséché, il brûle avec beaucoup de flamme, due à une matière grasse, et laisse un charbon qui résiste à une chaleur rouge longtemps soutenue.

Soumis à la dissolution, il fournit un produit ammoniacal rappelant au bleu le papier de tournesol, et faisant à peine effervescence avec un acide, tandis que cette effervescence devient au contraire très-vive, si le précipité a été distillé avec de la potasse. Brûlé sur une lame d'argent, il y laisse des taches noires, qui paraissent dues à la présence du soufre. Le même précipité, dans son état hydraté, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, se concrète en une masse dure, brunâtre, analogue à celle qui résulte de la combinaison du tanin avec la gélatine. Le liquide acide, séparé de cette masse, étant saturé par l'ammoniaque, produit un précipité floconneux, lequel se redissout en partie dans un léger excès d'acide acétique affaibli, et paraît avoir les caractères de la légumine ou de la caséine.

D'où il résulte que le précipité formé par l'acide sulfurique dans le liquide trouble dont je viens de parler, était formé en grande partie d'une matière azotée combinée au tanin. J'estime que la quantité de cette combinaison, telle que je l'ai obtenue, peut être évaluée à $15^{gr},82$. Au surplus, quoiqu'on ignore le mode d'arrangement des principes qui constituent les glands, il me paraît très-probable que la matière azotée ne s'y trouve point unie au tanin, qui semble être enfermé dans des réservoirs particuliers. L'amidon obtenu pesait $32^{gr},69$. Il avait une couleur fauve, qui indiquait son impureté; en effet, étant mis en ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, celui-ci a dissous $30^{gr},08$ d'amidon, et laissé un résidu du poids de $2^{gr},61$, lequel a fourni à la distillation un produit ammoniacal. Il était composé d'une matière azotée, combinée au tanin, et d'un peu de ligneux. Quant au résidu resté sur le tamis, provenant du lavage des glands, il pesait, après sa dessiccation, $11^{gr},31$. L'acide sulfurique affaibli bouillant lui a enlevé $6^{gr},86$ d'amidon.

Il est resté une matière insoluble, laquelle desséchée pesait $4^{gr},45$. Mise en ébullition avec de l'eau fortement alcalisée avec de la soude, cette matière s'est dissoute en partie et a laissé $1^{gr},90$ de lignine. L'acide chlorhydrique, versé dans la liqueur brune qui en est résultée, y a produit un précipité, lequel, bien lavé, rougissait le papier de tournesol. Desséché, il pesait $2^{gr},32$, et a fourni à la distillation un produit ammoniacal. Il contenait, en effet, une matière azotée combinée au tanin, semblable à celle que j'ai déjà indiquée. Le liquide sucré, astringent, provenant du premier lavage des glands, et débarrassé de l'amidon, retenait les parties solubles de ces fruits. A l'aide de la chaleur, un peu de chaux éteinte en a précipité tout le tanin, encore uni à une petite quantité de matière azoté. La liqueur, filtrée et évaporée en consistance de miel, a été abandonnée

pendant près d'un an. Au bout de ce temps, j'ai vu avec surprise qu'il s'y était formé des cristaux durs, sablonneux, mélangés d'un sel terreux très-divisé.

Le tout étant délayé avec un peu d'alcool affaibli, a été fortement exprimé à travers une toile, dans laquelle sont restés les cristaux grenus et le sel terreux. Je les examinerai dans un instant.

Le liquide sirupeux qui en est résulté contenait du sucre incristallisable et une matière extractiforme. Réduit par l'évaporation, puis étendu d'eau mélangée d'un peu de levûre, il a fermenté en produisant une petite quantité d'alcool. La liqueur filtrée et évaporée a laissé la matière extractiforme, dont le poids s'élevait à 5 grammes. Celle-ci attire l'humidité de l'air. Elle est insoluble dans l'alcool; sa saveur n'est point désagréable et se rapproche un peu de celle des noix. La dissolution dans l'eau ne produit aucun changement avec le sulfate ferrique, ni avec l'acide tanique; mais elle est précipitée par l'acétate de plomb. Au reste, elle retient de la potasse et un peu de chaux, sans doute à l'état de combinaison avec un acide végétal; distillée avec de l'acide nitrique, elle laisse pour résidu, du bioxalate de potasse, de l'oxalate de chaux, une matière jaune amère, mais sans aucun indice d'acide mucique. Le sucre incristallisable peut être séparé de cette matière, ainsi que du tanin, en ajoutant à l'eau de lavage des glands de l'acétate de plomb. Il en résulte un précipité abondant et une liqueur presque entièrement décolorée, laquelle, privée du plomb qu'elle retient, par l'acide sulfhydrique, fournit par l'évaporation une sorte de mélasse d'une saveur très-franchement sucrée. Son poids était de 7 grammes.

Je reviens aux cristaux grenus et au sel terreux dont j'ai parlé ci-dessus. Lavés avec un peu d'alcool très-affaibli, et fortement comprimés dans du papier gris, ils étaient assez blancs.

Traités par l'eau bouillante, les cristaux grenus s'y sont

dissous, à l'exception du sel terreux, lequel, séparé par le filtre, a été mis à part pour être examiné plus tard.

La dissolution évaporée convenablement n'a pas tardé à fournir des cristaux en parallélipipèdes demi-transparents, inaltérables à l'air, durs, croquant sous la dent, d'une saveur légèrement sucrée, comme terreuse. Ces cristaux, sur lesquels l'alcool concentré n'a point d'action, se dissolvent dans huit à dix fois leur poids d'eau froide. Chauffés légèrement, et avec précaution, ils fondent sans se décomposer et laissent après le refroidissement une masse solide, demi-transparente et incolore. A une température plus élevée, cette matière jaunit, répand une odeur de caramel, et se convertit en une substance extractiforme, très-soluble dans l'eau. Enfin, exposée à une chaleur encore plus forte, elle se charbone et brûle sans laisser de résidu. La même matière cristalline, dissoute dans l'eau mélangée d'un peu de levûre, n'est point susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique. Ainsi qu'on le voit, cette matière se comporte comme le sucre de lait. Il ne m'en restait plus qu'une très-petite quantité, et je dois dire que, l'ayant traitée avec de l'acide nitrique, elle ne m'a point fourni d'acide mucique; mais ce caractère négatif me semble d'autant moins important, que l'acide mucique n'est point produit avec toutes les gommes.

Il serait donc possible que la lactine du gland ne différât que légèrement de celle du lait des mammifères, à peu près, par exemple, comme la légumine diffère de la caséine.

Le sel terreux, insoluble dans l'eau, séparé du sucre de lait, était très-blanc. Il pesait 0gr,1.

Décomposé par un peu d'acide sulfurique affaibli, il en est résulté un acide végétal et du sulfate de chaux. Ce dernier a été séparé par un peu d'alcool. Rapproché en consistance sirupeuse, cet acide était presque incolore; et cependant, il n'a cristallisé qu'avec beaucoup de difficulté. Sa saveur est très-acide.

Sa dissolution dans l'eau n'est point troublée par l'azotate de plomb. Il produit, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc abondant, sur lequel l'acide acétique a peu d'action, mais qui se dissout entièrement dans l'acide nitrique affaibli. Versé en petite quantité dans l'eau de baryte, il y forme un précipité blanc abondant, qui disparaît par un excès du même acide. Il ne trouble point l'eau de chaux au moment du mélange ; ce n'est que vingt-quatre heures après qu'il se rassemble un léger précipité.

D'après les caractères que je viens d'indiquer, l'acide dont il s'agit me paraît être de l'acide citrique.

Il était, à ce qu'il paraît, uni, du moins en partie, à la potasse dans les glands.

J'ai déjà indiqué une matière grasse dans les glands. Afin de pouvoir en déterminer la quantité, 5 grammes de ceux-ci écorcés, desséchés et pulvérisés, ont été traités par l'éther dans un petit appareil à déplacement, consistant en un tube de verre, effilé par un bout, et fermé par un bouchon à l'autre extrémité. La liqueur provenant de ces lavages ne contenait aucune trace de tanin. Evaporée, elle a laissé une huile limpide, incolore, analogue à celle de pavot. Son poids était de $0^{gr},24$ ou $3^{gr},27$ pour 100 des glands frais.

Incinération des glands.

Cinquante grammes de glands préalablement desséchés et privés de leur enveloppe extérieure ont été brûlés dans une capsule de platine. Ils ont laissé, après l'action d'une chaleur rouge soutenue pendant longtemps, une cendre grisâtre, du poids de $0^{gr},80$. Elle a fourni à l'eau une matière alcaline, laquelle fortement desséchée pesait $0^{gr},60$. Saturée préalablement avec de l'acide acétique, elle a produit, avec le nitrate de baryte, un précipité de sulfate de baryte, du poids de $0^{gr},19$, correspondant à $0^{gr},142$ de sulfate de potasse. Dans la liqueur séparée du sulfate de baryte, et préalable-

ment acidulée avec de l'acide nitrique, l'azotate d'argent a produit un petit précipité dont le poids ne s'élevait pas au delà de $0^{gr},01$. La liqueur, privée par l'acide chlorhydrique de l'excès d'argent qu'elle retenait, puis sursaturée avec de l'ammoniaque dans un vase bouché, a produit un précipité de phosphate de baryte, qui, fortement desséché, pesait $0^{gr},05$, équivalant à $0^{gr},037$ de phosphate de potasse. Pour apprécier la nature des alcalis fixes contenus dans la même liqueur, je l'ai débarrassée de la baryte par le carbonate d'ammoniaque; après quoi, elle a laissé, par l'évaporation et la calcination, un résidu salin, lequel, traité par l'acide tartrique, a produit beaucoup de bitartrate de potasse, et avec l'antimoniate de potasse de légers indices de la présence de la soude. Si des $0^{gr},6$ du résidu alcalin provenant du lavage des cendres, on soustrait les sels qui y étaient mélangés, il restera pour le carbonate de potasse $0^{gr},415$, qui représentent $0^{gr},28$ de potasse.

La portion de la cendre insoluble dans l'eau, du poids de $0^{gr},2$, ne s'est point sensiblement dissoute dans l'acide acétique; elle était formée presque en totalité de phosphate de chaux, ne retenant que des traces de silice et d'oxyde de fer.

Cette composition de la partie insoluble dans l'eau, de la cendre des glands paraîtra remarquable, surtout si l'on se rappelle que M. Berthier a trouvé dans l'écorce de chêne une grande quantité de carbonate de chaux et d'oxyde de manganèse, et pas la plus petite trace d'acide phosphorique.

D'après les recherches précédentes, je crois pouvoir conclure que 100 parties de glands écorcés sont composées ainsi qu'il suit :

Eau	31,80
Amidon	36,94
Lignine	1,90
Matière animale (légumine) combinée avec le tanin	15,82
Matière extractiforme	5,00
Sucre incristallisable	7,00
Sucre de lait (lactine), quantité indéterminée	»
Huile fixe	3,27
Acide citrique, quantité indéterminée	»
Potasse	0,38
Sulfate de potasse	0,19
Chlorure de potassium	0,01
Phosphate de potasse	0,05
Phosphate de chaux	0,27
Silice et oxyde de fer, traces	»
	102,63

Considération sur la présence du sucre de lait dans les cotylédons des semences des végétaux.

La présence du sucre de lait dans les cotylédons des semences me paraît un fait qui pourra donner lieu à des considérations physiologiques d'une grande importance. Jusqu'à présent, on a cru que ce corps singulier n'était formé que par un organe spécial des animaux supérieurs. Il paraît cependant que, depuis peu, M. Vinkler a constaté sa présence dans les œufs des oiseaux.

On ne s'attendait guère à le rencontrer dans les lobes charnus des semences, où il paraît jouer un rôle important comme l'un des principes essentiels du lait, qui doit servir à la nourriture de la plantule, dans cette période de la vie végétale qui correspond à l'allaitement des mammifères ou à l'incubation des oiseaux.

Les œufs ont d'ailleurs un rapport si singulier avec les graines, qu'il semble que leurs fonctions chimiques sont les mêmes. Depuis longtemps les anatomistes avaient remarqué

que la plantule tient aux lobes ou cotylédons par deux maîtres vaisseaux, qui y jettent une multitude de ramifications, et qu'ils ont très-bien nommés vaisseaux *mammaires*, parce qu'ils versent dans le corps de la radicule la liqueur laiteuse préparée par les mains de la nature pour y opérer le premier développement.

C'est avec autant de raison que les mêmes observateurs ont comparé à des mamelles ces cotylédons, où l'embryon sommeille comme dans une sorte de berceau.

Ne pourrait-on donc pas supposer que les vaisseaux plus ou moins fins, plus ou moins repliés, qui fabriquent le lait dans les semences, sont constitués sur un modèle analogue à ceux qui secrètent ce liquide dans les mamelles des animaux?

Au reste, il faut convenir que la véritable structure intime de ces vaisseaux ou de ces machinules échappera probablement aux plus fines investigations, et demeurera cachée dans une nuit impénétrable; tant il est vrai que notre condition nous condamne à ne voir que la première surface des choses.

Quoi qu'il en soit, je crois avoir suffisamment démontré que les cotylédons des glands renferment tous les élémens du lait, puisque non-seulement on y retrouve le sucre de lait, mais aussi une quantité considérable de matière caséeuse, une matière extractiforme un peu azotée, une forte proportion de phosphate de chaux, ainsi que les sels solubles qu'on retrouve dans le lait, enfin, une matière grasse n'ayant pas, à la vérité, la consistance du beurre, laquelle au reste varie, comme on le sait, dans le lait du même animal.

Quant aux autres graines, surtout celles à cotylédons charnus, telles que les pois, les haricots, etc., j'ai tout lieu de croire qu'on y retrouvera le sucre de lait, lorsqu'il y sera récherché directement. Il est pourtant des circonstances où cette substance ne cristallise qu'avec beaucoup de difficultés et après un temps fort long; c'est peut-être en raison de ces

circonstances, que pendant longtemps il n'a pu être reconnu que dans le lait des mammifères, où il est beaucoup plus facile de le débarrasser des matières étrangères.

S'il est vrai que le sucre de lait soit approprié à l'extrême faiblesse des êtres organisés, dans leur première alimentation, n'aurait-il pas plus de droit à être employé en médecine, que ces remèdes gommeux, souvent si dégoûtants, dont on abreuve les malades en croyant les soulager?

RECHERCHES SUR LA STRYCHNINE;

Par MM. C. NICHOLSON et F. ABEL.

Traduit par M. Saint-Èvre.

Dans l'exposé de ses recherches sur la série anilique, M. Hofmann publia récemment quelques résultats obtenus par l'action de l'iode sur l'aniline. Il prépara ainsi l'iodaniline, produit de substitution, et possédant, comme la chloraniline et la bromaniline, le caractère basique propre au groupe moléculaire primitif. Comme complément à ces recherches M. Hofmann rappelle les différents résultats auxquels a conduit l'action de l'iode sur les divers alcalis organiques, et c'est d'après son invitation que nous avons cru devoir soumettre à un nouvel examen les faits déjà connus.

Plusieurs chimistes ont déjà examiné l'action de l'iode sur les alcaloïdes. Pelletier obtint de la strychnine, de la brucine, de la cinchonine, de la morphine, de la quinine et de la codéine, une série de composés, dont l'étude le porta à les considérer comme des combinaisons de chacune de ces bases avec 1 ou 2 équivalents d'iode, combinaisons comparables à celles de l'ammoniaque avec ce dernier corps. Ses résultats, ceux au moins qui sont relatifs à la brucine et à la strychnine, ont été confirmés par M. Regnault.

M. Bouchardat obtint une série analogue, en examinant l'action de l'iode sur les sels de strychnine. Il considère les corps ainsi obtenus comme des hydriodates iodurés, comparables aux hydriodates de potasse et d'ammoniaque.

De toutes les combinaisons ainsi obtenues, celles qui proviennent de la strychnine paraissent les mieux définies. Cette circonstance, et avec elle la facilité avec laquelle on peut se procurer la strychnine pure, nous fit donner la préférence à cette dernière pour le sujet de nos recherches. Nous avons pu sans difficulté préparer les combinaisons iodées de Pelletier. Toutefois, en analysant quelques-unes d'entre elles, nous trouvions toujours le charbon et l'hydrogène au-dessous du nombre théorique. Convaincus, par la constance de nos résultats, que ces combinaisons étaient parfaitement définies, nous dûmes chercher la cause première de ces différences dans la composition élémentaire de la strychnine elle-même. La strychnine a été analysée successivement par MM. Liebig, Regnault et Gerhardt. Voici les résultats obtenus par ces divers chimistes, ainsi que les formules correspondantes :

	LIEBIG.			REGNAULT.				GERHARDT.	
	Calculé	Trouvé.	Calculé.	Calculé	Trouvé.			Calculé	Trouvé.
					I.	II.	III.		
C.	76,92	75,62	75,86	75,66	74,69	74,96	74,63	75,86	75,54
H.	6,83	6,68	6,60	6,74	6,86	6,69	6,89	6,89	6,99
Az.	6,00	5,70	6,04	8,21	8,43	8,46	"	8,06	8,10
O.	10,25	"	11,50	9,39	"	"	"	9,19	"
	100,00		100,00	100,00				100,00	
	$C^{30}H^{16}AzO^{3}$		$C^{44}H^{23}Az^{15}O^{5}$	$C^{43}H^{23}Az^{2}O^{4}$				$C^{44}H^{24}Az^{2}O^{4}$	

On a, de plus, proposé d'autres formules à diverses époques.

D'après une détermination de platine dans le sel double,

M. Liebig propose la formule

$$C^{44}H^{23}Az^2O^4.$$

Ensuite M. Regnault, dans une lettre à M. Liebig, la corrige de la manière suivante :

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4;$$

cette formule concordant mieux avec la détermination de platine de M. Liebig, et sa propre analyse de l'hydriodate. Enfin M. Gerhardt, après avoir adopté d'abord la formule de M. Regnault, propose celle que nous venons de donner.

Il nous parut d'abord convenable de faire de la strychnine des analyses répétées, mais, évidemment, des déterminations de cette nature devenaient insuffisantes, puisque les différences entre les analyses ne dépassent pas quatre millièmes. Il fallait donc contrôler la formule par l'étude approfondie des sels et des produits de décomposition.

La strychnine qui nous a servi provenait du laboratoire de M. Merck, de Darmstadt. Elle était cristallisée en beaux prismes à quatre pans, qu'une seule cristallisation suffisait pour purifier.

La combustion de la strychnine ne nous a présenté aucune difficulté, non plus que celle de ses combinaisons salines, contrairement à ce que beaucoup de chimistes ont avancé.

Nous avons trouvé en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C....	75,35	75,34	»	75,45	»	»
H....	6,85	6,76	6,59	6,65	»	»
Az....	»	»	»	»	8,52	8,81

La formule qui s'accorde le mieux avec ces nombres est

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4,$$

car on a :

			Moyenne des analyses.
C^{42}........	252	75,44	75,38
H^{22}........	22	6,58	6,71
Az^{2}........	28	8,38	8,66
O^{4}........	32	9,60	
	334		

On soumit ensuite à l'analyse, afin d'avoir un nouveau moyen de contrôle, les combinaisons de la strychnine avec le bichlorure de platine, le trichlorure d'or et le protochlorure de palladium.

La moyenne des résultats confirma complétement la formule précédemment donnée. En voici les détails :

Équival. résultant de la moy. de dix dosages de platine.	337,1
Équivalent résultant de la moyenne de trois dosages d'or.	331,6
Équivalent résultant de la moyenne de deux dosages de palladium....................................	338,0
Moyenne générale.........	335,5
Équivalent théorique.......	334,0

SELS DE STRYCHNINE.

Hydrochlorate. — On le produit par simple dissolution de la strychnine dans l'acide chlorhydrique. Deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier. Il est neutre aux papiers réactifs.

En centièmes nous avons obtenu les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C....	67,69	67,95	»	»	»	»
H....	6,63	6,23	»	»	»	»
Cl ...	»	»	9,54	9,57	»	»
Eau..	»	»	»	»	7,33	7,02

ce qui conduit à la formule

$$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}, HCl,$$

pour le sel desséché à 100 degrés; et, pour le sel cristallisé, à la formule

$$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, H Cl, 3 Aq.$$

M. Gerhardt a aussi déterminé la quantité d'eau. Il en trouve deux atomes qu'on ne peut chasser qu'à la température de 160 degrés centigrades. Nous avons trouvé, contrairement à ce fait, que l'hydrochlorate, l'hydrobromate, l'hydriodate, le sulfate et le phosphate perdent la totalité de leur eau de cristallisation après avoir été placés dans le vide au-dessus d'une capsule chargée d'acide sulfurique.

Hydrobromate. — On le prépare en dissolvant la base dans l'acide hydrobromique, et l'on purifie par des cristallisations dans l'eau.

Son analyse donne en centièmes :

	I.	II.
C..........	60,83	»
H..........	5,60	»
Br..........	»	18,69

ce qui conduit à la formule

$$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, H Br,$$

qui donne :

		En centièmes.
C^{42}..........	252,00	60,97
H^{23}..........	23,00	5,56
Az^2..........	28,00	6,78
O^4..........	32,00	7,76
Br..........	78,26	18,93
	413,26	100,00

Hydriodate. — On le prépare de même. C'est l'un des sels de strychnine les plus insolubles; dans les purifications il faut enlever avec soin, par voie de lavage, l'excès d'acide hydriodique. Autrement il se forme au contact de l'air des produits de décomposition dont nous parlerons dans un prochain Mémoire.

On trouve en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
C........	54,61	54,60	»	»
H........	5,03	5,02	»	»
I........	»	»	27,00	27,24

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HI,$$

confirmée par l'analyse de M. Regnault, donne :

			M. Regnault.
C^{42}......	252,00	54,62	55,08
H^{23}......	23,00	4,98	»
Az^2......	28,00	6,07	»
O^4......	32,00	6,95	»
I.......	126,36	27,38	26,12
	461,36	100,00	

Hydrosulfocyanate. — Ce sel a été récemment décrit par M. Dollfus, qui profita de l'insolubilité du sulfocyanure d'argent pour déterminer l'équivalent de plusieurs bases organiques. Nos analyses présentent de légères différences avec celles de M. Dollfus.

L'équivalent résultant de nos déterminations est presque identique à celui que donne le calcul. La strychnine étant à peine soluble dans l'eau, on la précipite par l'ammoniaque, on la recueille ensuite sur un filtre taré, lavé ensuite et séché à 100 degrés centigrades.

L'analyse du sel fournit les résultats centésimaux suivants :

	I.	II.	III.
Charbon.............	66,93	»	»
Hydrogène..........	5,92	»	»
Ac. hydrosulfocyanique.	»	15,90	14,93
Strychnine	»	»	84,86

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HCyS^2$$

donne :

			M. Dolfus.
C^{44}	264,00	67,17	67,70
H^{23}	23,00	5,85	6,39
Az^{3}	42,00	10,68	
O^{4}	32,00	8,15	
S^{2}	32,00	8,15	
	393,00	100,00	

			Notre analyse.	Dolfus.
1 éq. de strychnine	334	84,98	84,86	»
1 éq. d'ac. hydrosulfocyan.	59	15,02	14,96	14,45
	393	100,00	99,92	

	I.	II.
Équivalent tiré du dosage de l'acide hydrosulfocyanique	334,3	336,1
Moyenne	335,7	
Théorie	334,0	

Sulfate neutre de strychnine. — On le prépare en saturant l'acide étendu au moyen de la base réduite en poudre fine. Ce sel cristallise en larges prismes à quatre pans, il est neutre aux papiers réactifs.

On trouve en centièmes :

C	65,68
H	6,17
SO^{3}, HO	12,79

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}, HSO^{4}$$

donne :

			M. Regnault.
C^{42}	252	65,80	65,34
H^{23}	23	6,01	6,10
Az^{2}	28	7,31	
O^{8}	64	16,71	
S	16	4,17	
	383	100,00	

			Trouvé.
1 équival. de strychnine.....	334	87,22	»
1 éq. d'ac. sulfuriq. hydraté..	49	12,78	12,79
	383	100,00	

Sulfate acide de strychnine.— On l'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique étendu au sulfate neutre. Il cristallise en aiguilles minces très-acides aux papiers réactifs.

Ce sel donne en 100 parties :

	I.	II.
C..............	58,73	»
H..............	5,83	»
$SO^3 HO$..........	»	22,46

La formule

$$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, 2(HSO^4)$$

donne :

C^{42}..........	252	58,33
H^{24}..........	24	5,56
Az^2..........	28	6,48
O^{12}..........	96	22,22
S^2..........	32	7,41
	432	100,00

			Trouvé.
1 équivalent de strychnine......	334	77,30	»
2 équiv. d'acide sulfuriq. hydraté.	98	22,70	22,46
	432	100,00	

Le petit excès de charbon et d'hydrogène, et le déficit en acide sulfurique proviennent de la présence d'une petite quantité de sulfate neutre, dont il est, pour ainsi dire, impossible de le débarrasser.

Nitrate.— On dissout à une douce chaleur la strychnine en poudre fine dans l'acide nitrique très-étendu.

Il se dépose, par le refroidissement, de belles aiguilles incolores. Si l'acide est trop concentré, la dissolution prend une teinte jaune, et il se forme le nitrate d'une base nouvelle renfermant les éléments de l'acide hypoazotique par

substitution. Nous le décrirons plus tard. Liebig indique dans son Traité un nitrate acide que nous n'avons pas pu obtenir.

On trouve en centièmes :

C............	63,40
H...........	5,85

ce qui correspond à la formule

$$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, H Az O^6.$$

On a en effet :

			M. Regnault.
C^{42}.........	252	63,47	63,10
H^{23}........	23	5,79	5,89
Az^3........	42	10,38	
O^{10}.........	80	20,36	
	397	100,00	

Chromate. — C'est un précipité d'un jaune brun, qu'on obtient en ajoutant du chromate neutre de potasse à l'hydrochlorate de strychnine. Le précipité séparé de l'eau mère est soluble dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles d'un jaune citrin à peine solubles dans l'eau et l'alcool, neutres au papier, et qu'on peut sécher à 100 degrés centigrades. Il existe aussi un bichromate que nous n'avons pas analysé.

On trouve en centièmes :

Acide chromique hydraté.....	15,34

ce qui correspond à la formule

$$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, H Cr O^4.$$

1 équivalent de strychnine........	334,00	84,53
1 équiv. d'acide chromique hydraté..	61,15	15,47
	395,15	

Oxalate neutre de strychnine. — On l'obtient par saturation directe ; il est tout à fait neutre. Il donne en

centièmes :

Strychnine	87,98
Acide oxalique hydraté	11,86

ce qui conduit à la formule

$$Az^2O^4, HC^2O^4.$$

Or on a

1 équivalent de strychnine	334	88,13
1 équivalent d'acide oxalique hydraté	45	11,87
	379	100,00

Oxalate acide. — On le prépare en ajoutant un excès d'acide oxalique au sel neutre. Il donne en centièmes :

Strychnine	78,69
Acide oxalique hydraté	20,82

ce qui conduit à la formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, 2(HC^2O^4).$$

1 équivalent de strychnine	334	78,77
2 équivalents d'acide hydraté	90	21,23
	424	100,00

Tartrate acide de strychnine. — Il cristallise en aiguilles acides aux papiers réactifs.

On trouve en centièmes :

	I.	II.
Strychnine	68,73	68,74

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, A^2C^8H^4O^{12}$$

exige :

1 équivalent de strychnine	334	69,00
1 équivalent d'acide tartrique hydraté	150	31,00
	484	

On obtient le tartrate neutre en dissolvant la base dans le sel acide. On trouve à l'analyse 81,40 pour 100 de

strychnine. La formule

$$2\,(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4})\,H^{2}C^{8}H^{4}O^{12}$$

exige :

2 équivalents de strychnine.....	668	81,66
1 équivalent d'acide hydraté.....	150	18,34
	818	100,00

En essayant de former un sel double avec la potasse, la soude et l'acide tartrique, nous avons trouvé qu'il se faisait simplement du tartrate neutre de potasse et du tartrate acide de strychnine.

Hydrochlorate de strychnine et bichlorure de platine. — C'est une poudre d'un blanc jaunâtre, presque insoluble dans l'eau et l'éther, soluble, mais difficilement, dans l'alcool étendu et bouillant. Elle se dépose alors sous la forme de belles lames assez semblables à l'or mussif. Ce composé se dissout dans l'acide nitrique concentré en donnant naissance à un nouveau sel de platine, dont nous parlerons plus tard. Tous les échantillons qui ont servi à nos analyses ont été séchés à 100 degrés.

Nous avons obtenu en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C........	46,64	46.72	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
H........	4,51	4.22	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Pt........	»	»	18,09	18,15	18,16	18,23	18,05	18,22	18,16	18,21	18,25	18,18

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4},\ H\,Cl,\ Pt\,Cl^{2}$$

exige :

			Liebig.	Gerhardt.
C^{42}....	252,00	46,65	»	»
H^{23}....	23,00	4,26	»	»
Az^{2}....	28,00	5,18	»	»
O^{4}....	32,00	5,93	»	»
Cl^{3}....	106,00	19,72	»	»
Pt....	98,68	18,26	17,84	17,85
	540,18	100,00		

Hydrochlorate de strychnine et trichlorure d'or. — En

mêlant les deux solutions, il se forme un précipité volumineux d'un jaune brillant ; on lave rapidement à l'eau froide, et on fait cristalliser dans l'alcool. L'eau bouillante le décompose avec séparation d'or métallique. La solution alcoolique l'abandonne en cristaux d'un jaune orangé, qu'on peut dessécher à 100 degrés sans leur faire subir de décomposition.

On trouve en centièmes :

	I.	II.	III.	IV
C.......	37,33	»	»	»
H.......	3,55	»	»	»
Au......	»	29,15	29,09	29,21

La formule

$C^{42} H^{22} Az^2 O^4, H Cl, Au Cl^3$

exige :

C^{42}............	252,00	37,41
H^{23}............	23,00	3,42
Az^2............	28,00	4,15
O^4............	32,00	4,75
Cl^4............	142,00	21,08
Au............	196,66	29,19
	673,66	100,00

Hydrochlorate de strychnine et protochlorure de palladium. — Ce sont des flocons bruns, solubles dans l'eau et l'alcool, qui l'abandonnent sous forme d'aiguilles d'un brun foncé. On peut le sécher à 100 degrés sans le décomposer. A une température élevée, il abandonne du palladium métallique.

On trouve en centièmes :

	I.	II.
Palladium.........	11,50	11,47

La formule

$C^{42} H^{22} Az^3 O^4, H Cl, Pt Cl$

exige :

C^{42}	252,00	54,87
H^{23}	23,00	5,01
Az^2	28,00	6,08
O^4	32,00	7,00
Cl^2	71,00	15,45
Pt	53,27	11,59
	459,27	

Strychnine et protochlorure de mercure. — En mêlant une solution de strychnine dans l'alcool étendu à un excès de protochlorure de mercure, il se forme un précipité blanc insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qu'on peut ainsi purifier par lavages. On brûle la matière avec du chromate de plomb dans un tube muni d'une boule elliptique, et on peut ainsi déterminer à la fois le mercure, le charbon et l'hydrogène.

On obtient ainsi en centièmes :

	I.	II.
C	41,52	»
H	3,77	»
Hg	33,12	»
Cl	»	11.74

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4,\ 2(HgCl)$$

exige :

C^{42}	252,00	41,64
H^{22}	22,00	3,63
Az^2	28,00	4,63
O^4	32,00	5,29
Cl^2	71,00	11,73
Hg^2	200,14	33,08
	605,14	100,00

Cette combinaison correspond donc à celles que M. Hofmann est parvenu à retirer de l'aniline et du leucole. Elle se dissout dans les acides étendus.

Sulfate de strychnine et protochlorure de mercure. —

L'analyse de ce composé conduit à la formule

$$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}, HSO^{4}, 2(HgCl);$$

l'analyse donne en centièmes :

Acide sulfurique hydraté........		7,27
1 équivalent de strychnine......	334,00	51,09
1 équivalent d'acide hydraté....	49,00	7,49
2 équivalents de chlore.........	71,00	10,85
2 équivalents de mercure........	200,14	30,57
	654,14	100,00

Hydrochlorate de strychnine et protochlorure de mercure. — La combinaison est peu soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool, et se dépose par refroidissement.

On trouve en centièmes :

	I.	II.
C..........	89,38	»
H..........	3,88	»
Hg.........	31,38	»
Cl.........	»	16,59

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}, HCl, 2HgCl$$

exige :

C^{42}.........	252,00	39,27
H^{23}.........	23,00	3,58
Az^{2}........	28,00	4,36
O^{4}	32,00	4,98
Cl^{3}.........	106,50	16,61
Hg^{2}........	200,14	31,20
	641,64	100,00

Les dissolutions de ces deux dernières combinaisons donnent avec l'ammoniaque un précipité blanc. Comme il était possible qu'on précipitât ainsi une nouvelle molécule formée de strychnine et de protochlorure, on prépara le sel de platine au moyen du premier de ces précipités. Le

mercure alors ne se précipita point sous forme de chloramidure de mercure, mais resta en dissolution comme la combinaison ammoniacale correspondante

$$HgCl, AzH^4Cl.$$

Strychnine et cyanure de mercure. — La combinaison est assez soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise en petits prismes bien définis. Elle est insoluble dans l'éther, et peut être séchée à 100 degrés centigrades sans se décomposer.

On a en centièmes :

C...............	46,96
H...............	3,78
Hg..............	34,16

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, 2(HgCy)$$

exige :

C^{46}..........	276,00	47,08
H^{22}..........	22,00	3,75
Az^4..........	56,00	9,59
O^4..........	32,00	5,46
Hg^2..........	200,14	34,12
	586,14	100,00

Hydrochlorate de strychnine et cyanure de mercure. — Brandes a décrit une combinaison qu'il représente par la formule

$$C^{44}H^{24}Az^2O^4, HCl, 4(HgCy);$$

celui que nous avons préparé nous donne, en centièmes :

C...............	52,53
Hg..............	20,20

La formule

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HCl, HgCy$$

exige :

C^{44}	264,00	58,16
H^{23}	23,00	4,63
Az^{3}	44,00	8,46
O^{4}	32,00	6,45
Cl	35,50	7,15
Hg	100,07	20,15
	496,57	

Il nous paraît probable que la strychnine se combine en diverses proportions avec le cyanure de mercure.

Indépendamment de ces combinaisons, nous avons obtenu des produits particuliers avec les acides arsénique, phosphorique et métamosphorique. Nous les examinerons dans un Mémoire à part. Il existe, en outre, des combinaisons peu solubles de la strychnine avec le protochlorure de platine, le protoiodure et le sous-nitrate de mercure. Nous n'avons pu encore les examiner.

Nous présentons ici un tableau synoptique des sels que nous avons analysés, avec les formules correspondantes :

Strychnine	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$;
Hydrochlorate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, HCl;
Hydrobromate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, HBr;
Hydriodate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, HJ;
Hydrosulfocyanate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $HCyS^{2}$;
Sulfate neutre	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, HSO^{4};
Sulfate acide	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, 2 (HSO^{4});
Nitrate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $HAzO^{6}$;
Chromate	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $HCrO^{4}$;
Oxalate neutre	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $HC^{2}O^{4}$;
Oxalate acide	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, 2 $(HC^{2}O^{4})$;
Tartrate neutre	2 $(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4})$ $H^{2}C^{8}H^{4}O^{12}$;
Tartrate acide	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $H^{2}C^{8}H^{4}O^{12}$;
Chlorure double de strychnine et de platine	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{0}$, HCl, $PtCl^{2}$;
Chlorure double de strychnine et d'or	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, HCl, $AuCl^{3}$;

Chlorure double de strychnine et de palladium..................	$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HCl, PdCl$;
Strychnine et protochlorure de mercure.....................	$C^{42}H^{22}Az^2O^4, 2(HgCl)$;
Sulfate de strychnine et protochlorure de mercure........	$C^{42}H^{22}Az^2O^4, SO^4, 2(HgCl)$;
Chlorhydrate de strychnine et protochlorure de mercure....	$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HCl, 2(HgCl)$;
Strychn. et cyanure de mercure.	$C^{42}H^{44}Az^2O^4, 2(HgCy)$;
Chlorhydrate de strychnine et cyanure de mercure........	$C^{42}H^{22}Az^2O^4, HCl, HgCy$;

La formule définitive, à laquelle conduisent tous ces résultats analytiques, est celle qui a été donnée par M. Regnault :

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4.$$

Elle correspond parfaitement aux nombres obtenus par ce chimiste, dans l'analyse des hydriodate, sulfate et nitrate. Néanmoins, dans l'analyse de la base elle-même, le charbon et l'hydrogène sont un peu au-dessous de ce qu'indique le calcul.

Nous nous croyons donc fondés à conclure que nos résultats confirment pleinement la formule proposée par M. Regnault :

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4,$$

formule que nous adoptons sans hésitation pour notre compte, comme étant la véritable expression de cet alcaloïde.

LETTRE DE M. MALAGUTI A M. DUMAS SUR L'ÉTHER AMYLIQUE.

..... Depuis que les chimistes ont établi des séries renfermant la majeure partie des corps connus, les observations isolées ont une importance bien plus grande que celle qu'on leur attribuait autrefois. En effet, si tel phénomène

remarqué pour un corps peut être considéré comme propre à une série, on conçoit l'opportunité de faire connaître aujourd'hui ce qui aurait semblé jadis indifférent. C'est en me mettant à ce point de vue que je ne crois pas faire une chose inutile, en vous disant ce qui se passe lorsqu'on épuise l'action du chlore sur l'éther amylique.

Permettez-moi d'abord de rappeler que les éthers simples connus sont peu nombreux. Il y a votre éther méthylique, l'éther ordinaire connu depuis longtemps et l'éther amylique découvert par M. Balard. Cependant on peut admettre qu'il en reste au moins à découvrir autant qu'il y a d'acides de la formule

$$O^4 + n C^n H^n,$$

et déjà nous savons d'avance quelles seront leurs propriétés fondamentales, puisque nous connaissons celles de leurs homologues. Néanmoins, tout en admettant cette loi de l'homologie, je considère toujours comme fort heureux que des nouveaux faits viennent la consacrer.

On sait que les deux éthers méthylique et éthylique peuvent échanger tout leur hydrogène contre une quantité équivalente de chlore; le premier en donnant un corps stable volatil, le second en donnant une substance qui, par une température de + 300 degrés, se dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré.

On n'a jamais songé à faire passer à travers un tube de porcelaine incandescent de l'éther perchlorométhylique; mais, d'après les expériences de M. Cloez sur le perchloroacétate de méthyline, il paraît très-probable que l'on doit obtenir de l'aldéhyde chloré et du chlore. Quoi qu'il en soit, le second terme de la série des éthers simples perchlorés donne de l'aldéhyde chloré par suite d'un dédoublement. Il s'agit de savoir si tous les éthers simples, lorsqu'ils ont échangé tout leur hydrogène contre du chlore, peuvent produire un aldéhyde chloré homologue du pré-

cédent, et par conséquent capable de se transformer, par l'action des oxydes, en un acide perchloré correspondant. L'étude de l'éther amylique peut servir pour résoudre cette question, puisque cet éther étant le cinquième de la série ; ses résultats, en les supposant affirmatifs, permettront d'en déduire des conséquences applicables aux termes suivants, et à plus forte raison aux termes intermédiaires.

J'ai donc soumis de l'éther amylique de M. Balard à l'action combinée du chlore, de la lumière directe et de la chaleur. Lorsque cete triple action m'a paru épuisée, j'ai examiné le produit qui m'a semblé de nature très-complexe. J'ai commencé par le mettre en contact avec de l'eau : celle-ci est devenue très-acide, et, par l'évaporation dans le vide, elle a laissé pour résidu une assez grande quantité d'acide chloracétique cristallisé. L'éther lavé a été traité par une dissolution alcoolique de potasse : à la première impression de chaleur, il y a eu une réaction très-vive, et formation abondante de chlorure de potassium. J'ai étendu d'eau la liqueur alcoolique ; il s'est formé peu à peu un dépôt huileux très-foncé, qui, par le repos, a mis en liberté une quantité considérable de sesquichlorure de carbone. Cette huile, très-colorée, très-altérable par la chaleur et sans acidité, renferme de l'hydrogène, beaucoup de chlore, et paraît être un mélange de plusieurs matières. La liqueur alcoolique étendue d'eau contient évidemment un ou plusieurs acides que doit avoir produits l'action oxydante de la potasse. Pour m'en assurer, j'ai évaporé à siccité la liqueur, et j'ai dissous le résidu dans une petite quantité d'eau ; quelques gouttes d'acide sulfurique versées sur la dissolution ont séparé une substance huileuse très-brune, ayant l'odeur de l'acide valérique, mais qui n'en était pas exclusivement, puisqu'elle était plus dense que l'eau, et renfermait beaucoup de chlore. Pensant que j'avais dans cette substance un mélange de plusieurs acides, je l'ai soumise à la distillation avec de l'eau, et j'ai eu soin de recueillir

le produit de la distillation : ce produit avait l'odeur de l'acide valérique et rougissait le tournesol ; je l'ai saturé par du carbonate de soude et je l'ai desséché. Le résidu, introduit dans un tube étroit avec une petite quantité d'eau et traité par un peu d'acide sulfurique, a manifesté une odeur très-prononcée d'acide valérique ; par le repos, les gouttelettes huileuses se sont réunies à la surface. Bien que je n'aie pas pu analyser cette matière, faute d'en avoir une quantité suffisante, néanmoins son odeur, sa densité moindre que celle de l'eau, et l'aspect de son sel à base de soude ne me laissent pas le moindre doute sur sa véritable nature. Il est évident pour moi que c'est de l'acide valérique.

J'arrive à l'huile acide, plus pesante que l'eau. Cette huile me semble de l'acide chlorovalérisique. A tous ses caractères, que vous avez si bien décrits, je n'aurais pas pu le méconnaître ; cependant son analyse me fait croire qu'elle contient encore un peu d'acide valérique, car elle a donné un peu plus de carbone et un peu moins de chlore que la théorie n'indique.

Je dois maintenant vous dire un mot sur une matière noire qui s'est formée pendant l'action de l'alcool potassique, et qui a accompagné tous les différents produits en rendant leur étude encore plus difficile. D'après vos expériences, lorsque l'acide chlorovalérosique est attaqué par les alcalis en excès, il se décompose et donne une matière brune non encore analysée. Serait-ce cette matière dont vous parlez qui aurait tant gêné mes recherches, et qui témoignerait de la présence, dans l'éther amylique chloré brut, d'un corps capable de se transformer en acide chlorovalérosique ? Je ne sais, mais je le crois très-probable.

Cet essai très-imparfait d'analyse immédiate semble indiquer que l'éther amylique peut perdre graduellement son hydrogène et gagner autant en chlore : il ressemblerait en cela aux autres éthers. Ainsi l'acide valérique pro-

viendrait de l'éther amylique bichloré

$$C^{10}Cl^{2}H^{9}O + 3KO = C^{16}H^{9}KO^{4} + 2ClK.$$

L'acide chlorovalérisique proviendrait de l'éther amylique quintichloré

$$C^{10}Cl^{5}H^{6}O + 3KO = C^{10}Cl^{3}H^{6}KO^{4} + 2ClK.$$

L'acide chlorovalérosique proviendrait de l'éther amylique sextichloré

$$C^{10}Cl^{6}H^{5}O + 3KO = C^{10}Cl^{4}H^{5}KO^{4} + 2ClK.$$

Le produit rebelle à l'action des alcalis, et qui renferme considérablement de chlore, sans cependant être dépourvu d'hydrogène, représente, à mon avis, un pêle-mêle de tous les autres degrés de chloruration; cependant je suis porté à croire que le dernier ne s'y trouve pas, et je pense qu'il est représenté par l'aldéhyde chloré et le sesquichlorure de carbone : la quantité considérable de ce dernier corps relativement à celle du premier, et la quantité totale des deux relativement à la masse entière de l'éther brut, ne permettent pas de les considérer comme des produits accidentels. Dois-je vous dire, monsieur, que l'acide chloracétique, dont j'ai parlé plus haut, ne peut représenter que de l'aldéhyde chloré? Il n'y a que ce dernier corps qui puisse, par son simple contact avec l'eau, se transformer en un tel acide.

J'envisage, ai-je dit, l'aldéhyde chloré et le sesquichlorure de carbone comme les produits de la décomposition de l'éther perchloro-amylique en présence d'un excès de chlore. Je vais vous en donner le motif.

Si l'on compare la stabilité des deux éthers perchlorés connus, on voit que le méthylique est beaucoup plus stable que l'éthylique, car M. Regnault distille et vaporise le premier, tandis qu'une température de + 300 degrés et souvent la lumière directe seule suffisent pour décomposer le second. Ce fait semble indiquer que dans la série des éthers simples,

plus la molécule devient forte, plus la stabilité des produits chlorés devient faible. Dès lors on conçoit qu'à partir du deuxième terme, dont la stabilité est déjà douteuse, on arrive au cinquième, pour n'y pas trouver de stabilité du tout. Ainsi, ce que l'on sait des éthers perchlorés connus, rend compte, pour ainsi dire, de la décomposition spontanée de l'éther perchloro-amylique.

Il semble résulter de tout cela que ce que l'on appelle l'aldéhyde chloré n'a pas d'homologues dans la série des éthers simples chlorés. Il serait un de ces corps *limites* dans lesquels une foule de substances composées se transforment avant de se résoudre en leurs éléments; ou, en d'autres termes, l'aldéhyde chloré serait à certains corps modifiés par le chlore, ce que l'acide oxalique est à certains corps modifiés par l'oxygène. Pour ce qui regarde sa production dans les différents cas particuliers, on voit que les phénomènes qui l'accompagnent varient suivant les circonstances; mais ces variations sont subordonnées à des règles fixes. Ainsi, dans le cas de

Éther perchlorométhylique, on a.......	$2C^2Cl^3O = C^4Cl^4O^2 + Cl^2$;
Éther éthylique......	$2C^4Cl^5O = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6$;
Éther propionique (?).	$2C^6Cl^7O + Cl^2 = C^4Cl^4O^2 + 2C^4Cl^6$;
Éther butyrique (?)...	$2C^8Cl^9O + Cl^4 = C^4Cl^4O^2 + 3C^4Cl^6$;
Éther amylique......	$2C^{10}Cl^{11}O + Cl^6 = C^4Cl^4O^2 + 4C^4Cl^6$.

En faisant toutes les réserves en faveur de l'expérience, qui un jour peut-être décidera en dernier ressort, je crois qu'on peut, en attendant, ajouter ce trait caractéristique à l'histoire des éthers simples; à savoir, que lorsqu'ils ont échangé tout leur hydrogène contre une quantité équivalente du chlore, ils acquièrent une tendance plus ou moins prononcée à se dédoubler en un corps limite, l'aldéhyde chloré, et en un corps complémentaire qui prend toujours la forme de sesquichlorure de carbone.

Je ne me dissimule pas, monsieur, que dans cette discussion j'ai fait une large part à l'hypothèse; mais il y a des phénomènes tellement complexes, que l'observation directe ne les démêle pas toujours. Dans ce cas-là les suppositions sont permises.....

MÉMOIRE SUR LES ANNEAUX COLORÉS;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Depuis l'époque où le docteur Young a fait voir que les lois assignées par Newton au phénomène des anneaux colorés sont une conséquence nécessaire de la théorie des ondulations, il est resté sur ce sujet une difficulté assez grave. En effet, en observant, sous différentes incidences, les diamètres des anneaux formés entre deux lentilles de verre, Newton avait trouvé que les épaisseurs des lames minces d'air qui correspondent successivement à un anneau de même ordre varient proportionnellement à la sécante d'un angle u, défini par la relation $\sin u = \frac{105 + \frac{1}{n}}{106} \sin r$. n est l'indice de réfraction du verre, r l'angle que, dans la lame mince, le rayon lumineux fait avec la normale.

En valeur numérique, séc u ne diffère pas sensiblement de séc r, tant que r ne dépasse pas 60 degrés. Pour des valeurs de r supérieures à cette limite, séc u est moindre que séc r, et la différence devient considérable au-dessus de 80 degrés.

D'après la théorie des ondulations, les épaisseurs devraient être, pour toutes les incidences, proportionnelles à séc r. Fresnel et Herschel se sont préoccupés de cette différence qui, suivant le dernier, constitue une objection im-

portante à la théorie des ondes, et, pour l'expliquer, ils ont été jusqu'à admettre comme possible *l'inexactitude de la loi de réfraction de Descartes, dans le passage très-oblique des rayons entre deux surfaces aussi rapprochées* (1).

Depuis, les différents auteurs qui ont traité de ces matières ont tous signalé la discordance qui existe entre les observations de Newton et les résultats des calculs d'Young, sans contester pourtant l'exactitude des unes ou la rigueur des autres.

Nous avons cru que, pour lever cette difficulté, il fallait, avant de tenter une explication, commencer par reprendre les mesures de Newton, en profitant de tous les secours que la science moderne met à la disposition des observateurs. Nous avons donc cherché d'abord à vérifier, d'une manière précise et commode, la loi suivant laquelle croissent les diamètres successifs des anneaux, vus dans la lumière homogène sous une inclinaison constante; puis nous avons mis tous nos soins à étudier l'accroissement que ces diamètres éprouvent quand l'inclinaison des rayons vient elle-même à augmenter.

Newton mesurait les anneaux colorés à l'aide d'un compas, et il estimait l'inclinaison des rayons qui les produisaient en déterminant la distance de son œil à la tache centrale et la hauteur à laquelle il se trouvait au-dessus du verre supérieur. Cette méthode présente plusieurs inconvénients : 1° l'inclinaison est estimée d'une manière peu sûre; 2° les diamètres, mesurés sur la surface du verre supérieur, doivent tous subir une correction qui ramène leurs dimensions apparentes à ce qu'elles sont réellement dans la lame mince; 3° enfin l'emploi du compas est incommode et fatigant pour l'œil : aussi Newton lui-même insiste-t-il, à plusieurs reprises, sur la difficulté des ob-

---

(1) Fresnel, *Supplément à la Chimie de Thompson*, tome V, page 75.

servations et sur la nécessité de les répéter plusieurs fois (1).

Pour faciliter les lectures et éviter toute correction, M. Babinet a conseillé de tracer une division sur l'une des surfaces en contact. Cette méthode a des avantages, car on mesure alors les diamètres aux points mêmes où les anneaux prennent naissance. Mais quand il s'agit de déterminations très-précises, nous croyons qu'elle laisse à désirer. Si l'on veut lire les diamètres à l'œil nu, l'écart des divisions peut au plus égaler un quart de millimètre, et même dans ce cas la multiplicité des traits nuit-elle déjà à la netteté de la vision. Si l'on veut, au contraire, employer une division plus serrée, il faut armer l'œil d'un verre grossissant; mais alors il est difficile de voir nettement et en même temps les traits et les anneaux. Enfin, quand les verres, dont on fait usage, sont sillonnés de divisions fines et rapprochées, on voit se développer des séries de petits anneaux qui, se superposant au système principal, donnent au phénomène une complication fâcheuse.

Le procédé auquel nous nous sommes arrêtés, fait connaître, comme le précédent, les diamètres des anneaux, sans qu'il soit besoin d'aucune correction; il n'exige pas l'altération d'un des deux verres; de plus, il donne, avec une grande certitude, la direction suivant laquelle les rayons lumineux se meuvent dans la lame mince où se développent les couleurs.

Voici, du reste, la description détaillée de la manière dont nous opérions.

Les anneaux étaient formés entre une lame de verre plane et une lentille plan-convexe. Ce système était ajusté sur une plaque de cuivre bien dressée, que la vis

(1) Quoniam autem res admodum difficilis est, multæque diligentiæ, hujus modi mensuras accuratè et sine errore colligere, cœpi easdem iterùm et sæpiùs. . . . (*Optice*, lib. II, pars 1, observatio 5.)

d'une machine à diviser pouvait faire mouvoir horizontalement; à quelque distance, on avait disposé, sur un support fixe, un théodolite dont le cercle vertical était perpendiculaire à la direction de la vis. La lunette étant inclinée de manière que le fil horizontal de son réticule passât par le centre des anneaux, il suffisait de faire tourner la vis de la machine pour que ceux-ci vinssent successivement toucher le second fil aux points où ils étaient coupés par le premier; et il est bien évident qu'il suffisait de noter exactement la position de la tête de la vis, chaque fois que l'un de ces contacts avait lieu, pour avoir, par de simples soustractions, les diamètres intérieurs ou extérieurs correspondants à l'inclinaison connue de la lunette. Le plus ordinairement, on se contentait de mesurer les diamètres moyens en amenant sous le fil les parties les plus sombres de chaque bande obscure. D'après les lois de la réfraction, il n'y avait aucune correction à faire aux mesures prises de cette manière. Nous nous en sommes, du reste, assurés directement; car, en plaçant sous nos lentilles un micromètre divisé en parties de grandeur connue, et opérant, pour déterminer la distance de ses traits, comme s'il s'agissait de mesurer les diamètres des anneaux, nous avons reconnu que le passage des rayons à travers les verres n'altérait ces distances en aucune façon.

Quant à l'inclinaison des rayons dans la lame minee, il suffisait, pour la mesurer, de faire en sorte qu'elle fût rigoureusement égale à l'angle compris entre la verticale et l'axe de la lunette du théodolite, et c'est à quoi l'on arrivait en rendant bien horizontales les surfaces supérieures des verres entre lesquels se développaient les anneaux. Or, voici comment nous obtenions cette horizontalité : D'abord la lame de glace inférieure, au lieu d'être placée directement sur la table mobile de la machine à diviser, ne reposait sur elle que par l'intermédiaire d'un petit support à vis calantes et à niveaux. Par ce moyen, on pouvait régler par-

faitement sa position ; alors, celle du verre supérieur l'était également, à condition toutefois que sa forme fût celle d'un segment de sphère à une base, surmonté d'un cylindre droit très-surbaissé, dont la base plane fût exactement perpendiculaire à la normale élevée au milieu de la face courbe du segment.

L'exacte horizontalité de la face supérieure de la lentille plan-convexe est très-importante ; lorsqu'elle est mal obtenue, on se trompe sur l'inclinaison des rayons dans la lame mince, et de légères erreurs sur ce point deviennent très-influentes lorsqu'on étudie le phénomène sous de fortes incidences. Il y a heureusement un moyen simple de s'assurer si la condition sur laquelle nous insistons se trouve remplie ; lorsqu'elle l'est, en effet, on peut tourner à volonté le système des deux verres autour de la verticale du point de contact, sans que les diamètres paraissent éprouver aucune variation. Il en est tout autrement dans le cas contraire. Pour le faire voir clairement, supposons que la face supérieure soit inclinée de 15 minutes à l'horizon (1), et admettons que l'axe de la lunette fasse un angle de 80 degrés avec la verticale ; lorsque la ligne de plus grande pente sera dans le plan que décrit la lunette, l'angle d'émergence définitif sera $80^\circ \pm 15'$, et les inclinaisons θ et θ' des rayons dans la lame mince seront déterminées par les relations

$$\sin(80^\circ + 15') = n \sin\rho,$$
$$n \sin(\rho - 15') = \sin\theta,$$

d'où

$$\theta = 78^\circ\, 40' ;$$

$$\sin(80^\circ - 15') = n \sin\rho_1,$$
$$n \sin(\rho_1 + 15') = \sin\theta',$$

d'où

$$\theta' = 81^\circ\, 31'\, 44''.$$

(1) Pour une lentille de 7 centimètres de diamètre, cette inclinaison suppose une différence de 3 dixièmes de millimètre aux deux bouts de la ligne de plus grande pente.

Or, si l'on opérait sous une inclinaison apparente de 80 degrés, avec une lentille de $13^m,29$ de rayon présentant cette imperfection, on trouverait pour diamètre du 5e anneau $0^m,02493$ lorsque l'inclinaison réelle serait 78° 40′, et $0^m,02879$ lorsqu'elle serait 81° 31′ 44″. La différence est considérable, et se traduirait par 7 tours et $\frac{172}{290}$ de tour de notre machine à diviser.

La méthode de retournement que nous venons d'indiquer est donc très-sensible, et, sans qu'il soit besoin d'entrer dans de plus amples détails, on conçoit qu'on pourrait l'employer avec avantage pour s'assurer de l'exactitude du centrage des deux faces d'une lentille biconvexe à grands rayons, telle que celles qu'on emploie dans la construction des lunettes.

Dans nos expériences, le théodolite fut, une fois pour toutes, solidement installé; la position de son zéro fut déterminée. A partir de ce moment il fut laissé fixe, et l'on s'assura, de temps à autre, qu'il n'avait éprouvé aucun dérangement. Aussi, lorsqu'on voulait changer l'inclinaison sous laquelle on observait le phénomène, on déplaçait la machine à diviser, mais en la transportant parallèlement à elle-même, afin que les mesures fussent toujours comparables entre elles.

Nous nous sommes constamment servis de la lumière très-homogène que fournit une lampe à double courant ordinaire, alimentée par de l'alcool salé; on supprimait la cheminée de verre, et, au lieu de faire tomber directement les rayons sur les lentilles, on trouvait ordinairement préférable de les transmettre à travers une feuille de papier blanc huilé : on obtenait ainsi une lumière douce, uniforme, et exempte des vacillations éblouissantes de la flamme de l'alcool. Il convient d'ajouter que, dans le cas des grandes inclinaisons, une nouvelle précaution est nécessaire : les anneaux sont alors noyés dans une très-forte proportion de lumière, réfléchie à la première surface du verre supérieur. Pour les voir, il faut arrêter une grande

partie de cette lumière étrangère, et c'est à quoi l'on arrive en plaçant entre la lampe et les verres, et fort près de ceux-ci, une petite bande de papier verticale, dont le bord horizontal inférieur limite à volonté la largeur du faisceau lumineux incident. On peut rendre ainsi complétement sombre une partie plus ou moins grande de la surface des verres, et c'est ordinairement quand la ligne de séparation d'ombre et de lumière passe par leur centre que l'on voit les anneaux apparaître.

Ces détails suffisant pour donner une idée exacte de la manière dont nous avons opéré, nous passons à l'exposition des résultats obtenus.

Les deux tableaux suivants offrent, il nous semble, une vérification complète de la loi des diamètres. Dans le premier, on trouve la mesure de 43 anneaux sombres (1), observés sous une incidence de 17° 37'. La lentille employée avait environ 38 mètres de rayon. En regard des nombres fournis par l'expérience, on trouve ceux que l'on obtient par le calcul, en adoptant la loi de Newton.

Les nombres du second tableau ont été obtenus sous une incidence de 61° 37', avec une lentille de 13m,29.

Tableau n° I. — *Inclinaison* 17° 37'.

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calbulé.
	mm	mm		mm	mm
2e anneau.....	9,40	9,56	19e anneau....	40,66	40,48
3e anneau.....	13,42	13,49	22e anneau....	43,92	43,71
4e anneau.....	16,53	16,52	25e anneau....	46,82	46,73
5e anneau.....	19,17	19,06	28e anneau....	49,62	49,57
6e anneau.....	21,37	21,33	31e anneau....	52,36	52,25
7e anneau.....	23,51	23,36	34e anneau....	54,80	54,80
10e anneau.....	28,80	28,62	37e anneau....	57,13	57,23
13e anneau.....	33,24	33,04	40e anneau....	59,41	59,57
16e anneau.....	37,11	36,95	43e anneau....	61,53	61,82

(1) Nous comptons toujours la tache centrale comme premier anneau sombre.

Tableau n° II. — *Inclinaison* 61° 37′.

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
	mm	mm		mm	mm
2e anneau.....	8,035	8,015	14e anneau...	28,865	28,90
3e anneau.....	11,255	11,335	15e anneau...	29,93	29,995
4e anneau.....	13,865	13,885	16e anneau...	30,94	31,045
6e anneau.....	17,80	17,925	17e anneau...	31,98	32,065
7e anneau.....	19,615	19,635	18e anneau...	32,91	33,05
8e anneau.....	21,25	21,21	19e anneau...	33,90	34,01
9e anneau.....	22,62	22,67	20e anneau...	34,87	34,94
10e anneau.....	24,10	24,045	21e anneau...	35,75	35,85
11e anneau.....	25,30	25,35	22e anneau...	36,65	36,735
12e anneau.....	26,525	26,585	23e anneau...	37,48	37,60
13e anneau.....	27,74	27,77	24e anneau...	38,26	38,445

Lorsque l'on continue les mesures jusqu'à des anneaux beaucoup plus reculés que ceux auquels s'arrêtent les tableaux précédents, on trouve que la loi dont nous donnons ici une vérification ne représente plus tout à fait les phénomènes. Ainsi, le tableau n° I, prolongé jusqu'au 67e anneau, donnerait pour diamètre calculé et pour diamètre observé :

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
	mm	mm		mm	mm
46e anneau....	63,58	63,99	61e anneau...	72,78	73,89
52e anneau....	67,47	68,12	64e anneau...	74,48	75,71
58e anneau....	71,13	72,02	67e anneau...	76,08	77,49

Et dans le cas du tableau n° II, si l'on ne s'arrête qu'au 32e anneau on trouve :

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
	mm	mm		mm	mm
25e anneau....	38,965	39,273	29e anneau...	41,68	42,42
26e anneau....	39,71	40,083	30e anneau...	42,44	43,17
27e anneau....	40,46	40,877	31e anneau...	43,19	43,909
28e anneau....	41,12	41,656	32e anneau...	43,975	44,635

Comme, pour expliquer ces différences, il suffirait d'admettre que les lentilles ne s'écartent de la forme sphérique que de quantités vraiment insignifiantes, nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de suspecter la loi. Si même une chose doit étonner, suivant nous, c'est que les procédés pratiques d'exécution puissent donner aux verres une forme assez régulière, pour que la sphéricité semble parfaite jusqu'à 2 et quelquefois 3 centimètres du point de contact.

Enfin, pour exposer toutes les particularités qui se sont offertes à nous dans ce travail, nous insisterons quelques instants sur celles qui résultent d'un contact plus ou moins parfait des verres entre lesquels la lame mince d'air se trouve comprise. Ce n'est pas, en général, en posant simplement la lentille sur le verre plan que l'on parvient à développer les couleurs, il faut frotter légèrement pour les faire apparaître. Alors, si l'on opère avec la lumière blanche, on reconnaît bientôt la tache centrale; mais de ce qu'elle se montre, il ne s'ensuit pas que la loi de Newton soit nécessairement applicable aux anneaux qui l'entourent. Cette loi suppose, en effet, qu'il y a, au centre, un contact absolu. Quand cette condition n'est pas satisfaite, le centre peut encore paraître sombre, pourvu que l'épaisseur en ce point soit au-dessous d'une certaine limite; seulement les premiers anneaux sont plus étroits que normalement ils ne devraient l'être, et comme cet écart est de moins en moins sensible à mesure qu'on s'éloigne du centre, on trouve pour les premiers anneaux une loi d'accroissement plus rapide que la véritable. L'inverse se présenterait, si, par une friction trop forte, on avait un peu déformé les surfaces en contact. Entre ces deux écueils, on parvient, avec quelques tâtonnements, à tenir un juste milieu, et c'est alors qu'on voit les carrés des diamètres croître, à partir du premier, comme les nombres 0, 2, 4, 6.... Nous citons ici deux séries d'observations qui serviront de preuve à nos assertions précé-

dentes sur l'influence de l'imperfection du contact : elles ont été faites, l'une et l'autre, avec la même lentille de $13^{m},29$ de rayon, et sous la même inclinaison de $7^{\circ}55'$. Nous comparerons la moyenne des diamètres avec la valeur théorique obtenue au moyen d'une constante qui nous servira tout à l'heure à calculer toutes les observations faites dans les meilleures conditions auxquelles nous ayons pu parvenir.

ORDRE DE L'ANNEAU.	LENTILLE trop pressée.	LENTILLE trop soulevée.	MOYENNE.	DIAMÈTRE calculé.
	Diamètre observé.	Diamètre observé.		
	mm	mm		
2e anneau	6,1	5,00	5,55	5,555
3e anneau	8,2	7,44	7,82	7,85
4e anneau	9,96	9,35	9,65	9,62
5e anneau	11,5	10,86	11,18	11,11
6e anneau	12,65	12,11	12,38	12,42
7e anneau	13,90	13,37	13,63	13,605
8e anneau	14,96	14,41	14,69	14,695
9e anneau	16,03	15,44	15,735	15,71
10e anneau	16,97	16,44	16,70	16,66
11e anneau	17,86	17,37	17,61	17,56
12e anneau	18,70	18,25	18,47	18,42
13e anneau	19,365	19,01	19,19	19,24
14e anneau	20,18	19,80	19,99	20,02
15e anneau	20,80	20,595	20,695	20,78
16e anneau	21,625	21,30	21,46	21,51
17e anneau	22,40	22,00	22,20	22,21
18e anneau	23,045	22,705	22,87	22,89
19e anneau	23,74	23,39	23,56	23,56
20e anneau	24,405	23,98	24,19	24,20
21e anneau	24,935	24,64	24,79	24,83

On voit que, dans les deux séries, les diamètres sont les uns toujours un peu au-dessus, les autres toujours un peu au-dessous des diamètres calculés.

Il nous reste maintenant à faire voir que, d'après nos expériences, les diamètres d'un même anneau mesurés successivement sous différentes inclinaisons jusqu'aux der-

nières limites où l'observation puisse atteindre, croissent exactement comme les sécantes des inclinaisons.

Ainsi que nous l'avons rappelé au commencement de ce Mémoire, cette proposition, qui n'était pas admise par Newton, est une conséquence nécessaire de la théorie de Young. Les nombres suivants, en en donnant la démonstration expérimentale, feront disparaître la difficulté pour la solution de laquelle nous avons entrepris ce travail.

Ils sont groupés en trois tableaux.

Les résultats consignés dans le premier ont été obtenus avec une lentille de $13^{m},29$ de rayon (déterminé au sphéromètre). Tous les diamètres calculés l'ont été par la formule

$$D^2 = 2(m - 1)\,k\ \text{séc}\ r,$$

dans laquelle m est l'ordre de l'anneau obscur que l'on considère en prenant la tache centrale pour le premier; r l'inclinaison, et k un nombre constant qui représente le produit du diamètre de la sphère dont la lentille fait partie par la longueur d'onde de la lumière employée, ou encore, par quatre fois l'épaisseur qui correspond au premier anneau brillant.

Les nombres du deuxième tableau ont été obtenus avec une lentille de 37 à 38 mètres de rayon. Ce nombre ne peut être déterminé avec précision, lorsque la courbure est si faible.

Ceux du troisième, avec une lentille différente, mais de courbure très-sensiblement égale.

A cause de ces différences, la valeur de k devient dans le premier cas $= 15^{mm},275$; dans le deuxième cas $= 43^{mm},975$, et dans le troisième $= 43^{mm},8226$.

Tableau n° I. — $k = 15^{mm},275$.

INCLINAISON, 7° 55'.		
ORDRE de l'anneau.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
	mm	mm
3ᵉ anneau....	7,98	7,854
4ᵉ anneau....	9,715	9,619
5ᵉ anneau....	11,11	11,11
6ᵉ anneau....	12,51	12,42
7ᵉ anneau....	13,695	13,605
8ᵉ anneau....	14,75	14,695
9ᵉ anneau....	15,795	15,71
10ᵉ anneau....	16,695	16,665
11ᵉ anneau....	17,65	17,565
12ᵉ anneau....	18,405	18,42

INCLINAISON, 37° 36'.		
ORDRE de l'anneau.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
2ᵉ anneau....	6,30	6,21
3ᵉ anneau....	8,855	8,78
4ᵉ anneau....	10,78	10,755
5ᵉ anneau....	12,475	12,42
6ᵉ anneau....	13,865	13,885
7ᵉ anneau ...	15,16	15,21
8ᵉ anneau....	16,415	16,43
9ᵉ anneau....	17,60	17,565
10ᵉ anneau....	18,66	18,63

INCLINAISON, 61° 37'.		
ORDRE de l'anneau.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé.
	mm	mm
2ᵉ anneau....	8,035	8,016
3ᵉ anneau....	11 255	11,335
4ᵉ anneau....	13,865	13,885
5ᵉ anneau....	15,98	16,03
6ᵉ anneau....	17,80	17,925
7ᵉ anneau....	19,615	19,635
8ᵉ anneau....	21,25	21,21
9ᵉ anneau....	22,62	22,67
10ᵉ anneau....	24,10	24,045
11ᵉ anneau....	25,30	25,35
12ᵉ anneau....	26,525	26,585
13ᵉ anneau....	27,74	27,77
14ᵉ anneau....	28,865	28,90
15ᵉ anneau....	29,93	29,995
16ᵉ anneau....	30,94	31,045
17ᵉ anneau....	31,98	32,065
18ᵉ anneau....	32,91	33,05
19ᵉ anneau....	33,90	34,01
20ᵉ anneau....	34,87	34,94
21ᵉ anneau....	35,75	35,85
22ᵉ anneau....	36,65	36,735
23ᵉ anneau....	37,48	37,60
24ᵉ anneau....	38,26	38,445

[Suite.] Tableau n° I. — $k = 15^{mm},275$.

INCLINAISON, 74° 17′.			
ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé par la loi de la sécante.	DIAMÈTRE calc. par la loi de Newton $e' = \frac{e}{\cos u}$ $\sin u = \frac{105 + \frac{1}{n}}{106} \sin r$
	mm	mm	mm
2e anneau	10,68	10,62	10,41
3e anneau.	15,005	15,015	14,725
4e anneau..........	18,36	18,39	18,03
5e anneau..........	21,175	21,235	20,82
6e anneau..........	23,725	23,745	23,28
7e anneau..........	25,945	26,01	25,50
8e anneau..........	28,09	28,095	27,545
9e anneau..........	29,92	30,035	29,445
10e anneau	31,78	31,85	31,23
11e anneau........	33 50	33,58	32,92
12e anneau.	35,075	35,22	34,53
13e anneau..........	36,62	36,785	36,065
14e anneau.	38,125	38,225	37,535
INCLINAISON, 80° 39′ 30″.			
2e anneau..........	13,675	13,715	12,995
3e anneau..........	19,38	19,40	18,38
4e anneau	23,67	23,76	22,51
5e anneau..........	27,41	27,435	25,99
6e anneau..........	30,53	30,675	29,06
7e anneau..........	33,60	33,60	31,835
8e anneau..........	36,17	36,295	34,385
9e anneau..........	38,735	38,80	36,76
10e anneau..........	41,135	41,155	38,99
11e anneau..........	43,305	43,38	41,10
12e anneau..........	45,425	45,50	43,105
13e anneau..........	47,51	47,52	45,02
14e anneau	49,31	49,46	46,86
15e anneau..........	51,19	51,33	48,63

[Suite.] Tableau n° I. — $k = 15^{mm},275$.

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé par la loi de la sécante	DIAMÈTRE calc. par la loi de Newton $e' = \frac{e}{\cos u}$ $\sin u = \frac{105 + \frac{1}{n}}{106} \sin r$
INCLINAISON, 80° 46'.			
	mm	mm	mm
4e anneau..........	24,075	23,90	22,615
5e anneau..........	27,60	27,595	26,115
6e anneau..........	30,90	30,855	29,20
7e anneau..........	33,80	33,76	31,98
8e anneau..........	36,50	36,505	34,545
9e anneau..........	38,90	39,025	36,93
INCLINAISON, 84° 3'.			
2e anneau..........	17,09	17,165	15,26
3e anneau..........	24,115	24,275	21,58
4e anneau..........	29,79	29,73	26,435
5e anneau..........	34,095	34,335	30,525
6e anneau..........	38,385	38,385	34,125
7e anneau..........	42,12	42,05	37,385
8e anneau..........	45,56	45,445	40,38
9e anneau..........	48,775	48,555	43,17
10e anneau..........	51,78	51,50	45,78
INCLINAISON, 85° 21'.			
2e anneau..........	19,82	19,41	16,375
3e anneau..........	27,415	27,45	23,155
4e anneau..........	33,79	33,625	28,365
5e anneau..........	38,74	38,825	32,75
6e anneau..........	43,53	43,405	36,615
7e anneau..........	47,53	47,55	40,11

Tableau n° II. — $k = 43^{mm},975$.

INCLINAISON, 7° 56'.			INCLINAISON, 84° 2'.			
ORDRE de l'anneau.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé par la loi de la sécante.	ORDRE de l'anneau.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé par la loi de la sécante.	DIAMÈTRE calculé par la loi de Newton.
	mm	mm		mm	mm	mm
4e anneau.	16,30	16,32	2e anneau	29,0	29,08	25,99
5e anneau.	18,82	18,84	3e anneau	41,0	41,13	36,76
6e anneau.	21,07	21,07				
7e anneau.	23,12	23,08				
8e anneau	24,99	24,93				
9e anneau.	26,69	26,65				
10e anneau.	28,34	28,27				
11e anneau.	29,94	29,80				
12e anneau.	31,35	31,26				
13e anneau.	32,72	32,65				
14e anneau.	34,02	34,00				
15e anneau.	35,26	35,36				
16e anneau.	36,46	36,47				
17e anneau.	37,64	37,65				
18e anneau.	38,75	38,85				
19e anneau.	39,83	39,97				

Tableau n° III. — $k = 43^{mm},8226$.

ORDRE DE L'ANNEAU.	DIAMÈTRE observé.	DIAMÈTRE calculé par la loi de la sécante.	DIAMÈTRE calculé par la loi de Newton.
INCLINAISON, 41° 12′ 30″.			
	mm	mm	mm
6e anneau...............	24,06	24,135	"
7e anneau...............	26,35	26,435	"
8e anneau...............	28,50	28,555	"
9e anneau...............	30,67	30,53	"
10e anneau...............	32,49	32,38	"
11e anneau...............	34,25	34,135	"
12e anneau...............	35,80	35,80	"
13e anneau...............	37,34	37,38	"
14e anneau...............	38,83	38,915	"
INCLINAISON, 84° 3′.			
2e anneau...............	29,18	29,075	25,875
3e anneau...............	41,26	41,125	36,59
4e anneau...............	50,45	50,365	44,82
5e anneau...............	58,185	58,155	51,75
6e anneau...............	64,95	65,02	57,857
7e anneau...............	70,60	71,22	63,38
INCLINAISON, 86° 14′			
2e anneau...............	36,625	36,525	29,077
3e anneau...............	51,71	51,655	41,12
4e anneau...............	63,325	63,265	50,365

L'inclinaison la plus forte sous laquelle nous ayons pu observer avec le théodolite, est de 86° 14′. Au delà de cette limite, nous ne sommes plus parvenus à rendre les anneaux visibles à notre lunette. Néanmoins, comme Newton donne le résultat de mesures obtenues sous l'incidence rasante, nous avons cherché à voir les anneaux à l'œil nu, en nous plaçant, autant que possible, dans le plan même de la surface

supérieure de la lentille ; or, d'après les diamètres que l'emploi du compas nous a donnés dans cette position de l'œil, nous avons pu nous convaincre que nous étions à peine sous l'incidence 85° 21'; et, chose assez singulière, en opérant ainsi avec une lentille à peu près de même rayon que celle de Newton, nous avons trouvé que les diamètres observés étaient égaux à trois fois et demie ceux qui correspondaient à l'incidence normale. Or, ce nombre 3,5 est précisément celui que donne Newton pour rapport des diamètres relatifs aux incidences 90 degrés et 0 degré.

L'emploi des prismes nous aurait permis sans doute de voir des anneaux formés par des rayons, dont l'inclinaison sur la normale eût été dans la lame mince supérieure à 86° 14'; mais les déterminations exactes auraient été fort difficiles, parce qu'il eût fallu connaître rigoureusement non-seulement l'angle formé par les rayons émergents avec la normale, mais aussi les angles du prisme et son indice de réfraction. Les moindres incertitudes sur chacun de ces points pouvant amener des erreurs considérables, nous avons cru ne pas devoir tenter de nouvelles mesures en employant ce procédé.

RECHERCHES SUR L'ANISOL ET LE PHÉNÉTOL;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Dans un Mémoire relatif à l'essence d'anis et à l'acide anisique (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 327), j'ai démontré que ce dernier produit se transforme, lorsqu'on le distille en présence d'un excès de baryte, en un carbonate qui reste comme résidu, et en un homologue du phénol, auquel j'ai donné le nom d'*anisol*.

Dans ce même travail relatif au salicylate de méthylène (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série,

tome X, page 327), j'ai fait voir que ce corps isomère de l'acide anisique, et qui en diffère par une foule de caractères, notamment par la propriété de se transformer en esprit de bois et en acide salicylique sous l'influence d'une dissolution concentrée de potasse caustique bouillante, donne, lorsqu'on le distille en présence d'un excès de baryte, de l'anisol entièrement identique à celui que fournit l'acide anisique. J'ai examiné avec les soins les plus minutieux les propriétés comparatives de ces deux corps, telles que la densité, le point d'ébullition, l'action des différents réactifs, et je n'ai pu trouver entre eux la moindre différence. Quelle que soit la source qui ait fourni l'anisol, qu'on l'ait obtenu de l'acide anisique ou de son isomère, le salicylate de méthylène, il présente les propriétés suivantes:

C'est un liquide incolore, très-limpide, doué d'une odeur aromatique assez suave; sa densité est de 0,991 à 15 degrés; il bout à 152 degrés.

Il se dissout complétement dans son poids d'acide sulfurique concentré, et forme une combinaison entièrement soluble dans l'eau; en neutralisant la liqueur acide par le carbonate de baryte, on obtient un composé qui se sépare, par l'évaporation, sous forme d'écailles blanches douées de beaucoup d'éclat. Lorsqu'on remplace l'acide sulfurique ordinaire par l'acide sulfurique fumant, en évitant d'employer ce dernier en excès, on obtient le même acide que précédemment, mais, dans ce cas, l'eau précipite, de la liqueur acide, des flocons cristallins qui se dissolvent dans l'alcool et s'en séparent, par l'évaporation, sous forme de fines aiguilles.

Le chlore et le brome, en réagissant sur l'anisol, donnent naissance à de beaux produits cristallisés, dérivés de la substance primitive par substitution.

L'acide nitrique fumant, dans son contact avec l'anisol, engendre trois produits distincts suivant les proportions des matières employées et suivant la durée de l'action.

Si l'acide azotique est employé en faible proportion, et si

l'on évite que la température ne s'élève, il se forme un produit liquide qui ne diffère de l'anisol qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de vapeur hypoazotique.

En traitant l'anisol par un excès d'acide azotique fumant, et faisant bouillir pendant quelques minutes, il se sépare, par l'addition de l'eau, un liquide jaune qui se concrète bientôt en une masse ambrée facilement soluble dans l'alcool bouillant, et s'en séparant, par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles jaunâtres; c'est l'anisol binitrique. Ce composé s'obtient également bien en faisant réagir sur l'acide anisique, pendant une demi-heure environ, deux à trois fois son poids d'acide azotique fumant à la température de 90 à 100 degrés; dans ce cas, l'anisol binitrique se trouve accompagné d'un produit acide, cristallisable en belles écailles d'un jaune d'or, douées de beaucoup d'éclat, et sur lequel nous reviendrons plus loin.

Si l'on traite l'anisol par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant à parties égales, on obtient un dernier produit, l'anisol trinitrique, qu'on peut également obtenir en soumettant à l'action du même réactif l'acide anisique ou l'acide nitranisique.

Les propriétés de ces deux derniers corps ont été décrites avec détails dans un Mémoire publié (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXV, page 5); nous n'y reviendrons pas.

Anisol mononitrique.

On parvient à se procurer l'anisol mononitrique en traitant l'anisol par l'acide nitrique fumant, ajouté par petites portions, et ayant soin de refroidir le vase qui contient les matières réagissantes en le plaçant, à cet effet, dans de la glace pilée. En opérant avec ces précautions, on obtient un liquide d'un bleu noirâtre, de la consistance d'une huile grasse, qu'on purifie en lui faisant subir plusieurs lavages

avec de l'eau alcalisée par de la potasse, et le soumettant ensuite à une distillation ménagée après l'avoir fait digérer sur des fragments de chlorure de calcium fondu. Les portions d'anisol inaltéré passent les premières, l'anisol mononitrique distille ensuite. Pour isoler ce dernier, on introduit le liquide complexe dans une cornue, en ayant soin de faire plonger dans la liqueur le réservoir d'un thermomètre; dès que le point d'ébullition se fixe à 260 degrés, on change de récipient.

Ainsi préparé, l'anisol mononitrique est un liquide de couleur ambrée, limpide, plus pesant que l'eau. Il bout entre 262 et 264 degrés, et possède une odeur aromatique qui présente quelque analogie avec celle des amandes amères.

Une dissolution aqueuse de potasse ne lui fait éprouver aucune altération, même à chaud.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur; de l'eau ajoutée à la liqueur en sépare le produit inaltéré.

Chauffé avec l'acide azotique fumant, il se transforme successivement en anisol binitrique et anisol trinitrique.

Traité par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il est promptement attaqué; du soufre se dépose, et l'alcool retient en dissolution une nouvelle base organique, qui ne diffère de la *toluidine* que par deux molécules d'oxygène.

Soumis à l'analyse, l'anisol mononitrique m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},545$ de matière m'ont donné 0,238 d'eau et 1,103 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},516$ du même produit m'ont donné 41 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},759$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	55,19	»	C^{14}...	84	54,90
Hydrogène .	4,84	»	H^{7}...	7	4,57
Azote......	»	9,29	Az...	14	9,14
Oxygène....	»	»	O^{6}...	48	31,39
				153	100,00

Le corps qui se forme dans cette circonstance diffère donc de l'anisol

$$C^{14}H^{8}O^{2}$$

par la substitution de 1 équivalent de vapeur hypoazotique à 1 équivalent d'hydrogène, ce qui justifie le nom *d'anisol mononitrique* que nous lui avons donné.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol mononitrique.

Anisidine. — Nous avons dit plus haut que l'anisol mononitrique était décomposé par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque avec dépôt de soufre et formation d'une nouvelle base. Pour obtenir cette dernière, on évapore à une douce chaleur la dissolution alcoolique, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique à la liqueur brune lorsqu'elle a été réduite au tiers ou au quart de son volume, et l'on filtre après y avoir ajouté un peu d'eau, afin de séparer le soufre. La liqueur jaune-brun qui s'écoule étant évaporée doucement, laisse déposer des aiguilles qui ne sont autres que le chlorhydrate de la nouvelle base. On dessèche ce sel sur du papier buvard, et on le distille dans une cornue avec une lessive concentrée de potasse. Les vapeurs d'eau qui se dégagent entraînent avec elle une huile qui se concrète par le refroidissement.

Ces cristaux, égouttés et séchés, m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},453$ de matière m'ont donné 0,292 d'eau et 1,128 d'acide carbonique.

Résultat qui, transformé en centièmes, donne :

Carbone........	67,85
Hydrogène......	7,15

En admettant la formule

$$C^{14}H^{2}AzO^{2},$$

on a

C^{14}........	84	68,29
H^{9}........	9	7,32
Az........	14	11,38
O^{2}........	16	13,01
	123	100,00

Cette base forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisé en fines aiguilles, incolores. Lorsqu'on verse une dissolution concentrée et chaude de ce sel dans une dissolution également concentrée de bichlorure de platine, il se dépose, par le refroidissement, des aiguilles jaunes d'un sel double. Avec les acides oxalique, azotique et sulfurique, cette base forme également des sels cristallisables.

Comme on ne parvient que difficilement à préparer l'anisol mononitrique, qu'on est obligé de sacrifier d'assez grandes quantités d'anisol pour se procurer d'assez faibles quantités de ce produit, je n'ai pu obtenir qu'en proportions très-minimes la nouvelle base que je désignerai sous le nom d'*anisidine*. Elle ne diffère de la toluidine que par deux molécules d'oxygène.

En effet, on a

$$\underset{\text{Anisidine.}}{C^{14}H^{9}AzO^{2}} = \underset{\text{Toluidine.}}{C^{14}H^{9}Az} + 2\,O.$$

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol binitrique.

Anisidine nitrique.—Le benzène et le cumène binitrique étant facilement attaqués par le sulfhydrate d'ammoniaque et transformés en alcaloïdes nitrés, j'ai soumis l'anisol bi-

nitrique qu'on peut obtenir pur en grande abondance à l'action du même réactif. En traitant une dissolution alcoolique d'anisol binitrique par le sulfhydrate d'ammoniaque, l'attaque est très-prompte, on obtient un abondant dépôt de soufre, tandis que l'alcool retient en dissolution une substance qui sature parfaitement les acides, et forme avec eux des sels cristallisables. Pour isoler la nouvelle base, on concentre la dissolution alcoolique à une douce chaleur; quand on l'a réduite au tiers de son volume, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique étendu et l'on fait bouillir, puis l'on filtre. En versant dans la liqueur filtrée de l'ammoniaque caustique, il se sépare un abondant précipité cristallin de couleur rougeâtre. On le lave à plusieurs reprises sur un filtre avec de l'eau distillée, on le dessèche; enfin, on le dissout dans l'alcool bouillant, et on l'abandonne à un refroidissement lent.

La nouvelle base ainsi formée cristallise en longues aiguilles couleur grenat, douées de beaucoup d'éclat. Insoluble dans l'eau froide, elle se dissout assez bien dans l'eau bouillante, car la dissolution se prend en masse par le refroidissement. Elle se dissout aisément dans l'alcool bouillant, et s'en sépare en grande partie par le refroidissement.

L'éther la dissout facilement, surtout à chaud. La dissolution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, la laisse déposer sous la forme de longues aiguilles orangées. Cet alcaloïde forme avec les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique des sels très-nettement cristallisés; le sulfate est entièrement incolore à l'état de pureté.

Le brome l'attaque avec énergie en donnant naissance à une matière résinoïde qui ne possède plus de propriétés basiques.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},467$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,206 d'eau et 0,859 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,219 d'eau et 0,915 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},436$ du même produit m'ont donné 60 centimètres cubes d'azote à la température de 11 degrés et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},500$ d'un second échantillon m'ont donné 0,207 d'eau et 0,913 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},333$ du même produit m'ont donné 47 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},762$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.		
Carbone.	50,16	49,91	»	49,79	»	C^{14}.	84	50,00
Hydrog.	4,89	4,85	»	4,81	»	H^{8}.	8	4,76
Azote...	»	»	16,52	»	16,59	Az^{2}.	28	16,67
Oxygène.	»	»	»	»	»	O^{6}.	48	28,57
							168	100,00

Cette substance ne diffère, comme on voit, de la précédente que nous avons désignée sous le nom d'*anisidine*, qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de vapeur hypoazotique; nous l'appellerons pour cette raison *anisidine nitrique*.

Soumise à l'action d'une douce chaleur, cette substance entre en fusion; par le refroidissement, elle se prend en une masse radiée formée de fines et longues aiguilles; lorsqu'on la chauffe un peu plus fort, mais d'une manière graduée, elle émet des vapeurs jaunes qui viennent se condenser sur les parties froides du vase distillatoire sous la forme de fines aiguilles de même couleur.

L'acide nitrique fumant attaque vivement l'anisidine nitrique, surtout si l'on chauffe un peu; des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient une ma-

tière visqueuse qui ne se dissout plus dans les acides, et que les alcalis colorent en brun foncé.

Le *chlorhydrate d'anisidine nitrique* s'obtient facilement, en dissolvant la base dans de l'acide chlorhydrique bouillant, et abandonnant la liqueur à un refroidissement lent. Il se dépose bientôt des aiguilles légèrement colorées en brun. En les comprimant entre des doubles de papier à filtre, on enlève une grande partie de la matière brune. En faisant subir au produit brut une ou deux nouvelles cristallisations, on obtient une substance presque incolore, qui se présente sous la forme de belles aiguilles prismatiques. Peu soluble dans l'eau froide, ce sel se dissout très-facilement dans l'eau bouillante.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},553$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,223 d'eau et 0,829 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit ont donné 0,354 de chlorure d'argent, soit 0,0875 de chlore.

III. $0^{gr},418$ du même produit m'ont donné 48 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II	III.			
Carbone...	40,89	»	»	C^{14}...	84,0	41,07
Hydrogène.	4,47	»	»	H^{9}...	9,0	4,40
Chlore....	»	17,50	»	Cl....	35,5	17,36
Azote	»	»	13,56	Az^{2}...	28,0	13,69
Oxygène...	»	»	»	O^{6}...	48,0	23,48
					204,5	100,00

Le *bromhydrate d'anisidine nitrique* se prépare comme le précédent. Comme lui, il cristallise en aiguilles presque incolores, lorsqu'il a été purifié avec soin. Une détermina-

tion de carbone et d'hydrogène et un dosage de brome conduisent à la formule

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{6}, Br H.$$

Le *chloroplatinate d'anisidine nitrique* s'obtient en versant une dissolution concentrée et chaude de bichlorure de platine dans une dissolution également concentrée et chaude de chlorhydrate; par le refroidissement de la liqueur, le sel double se dépose sous la forme d'aiguilles orangé-brun.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,118 d'eau et 0,413 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,105 de platine métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone......	22,34	»
Hydrogène ...	2,61	»
Platine.......	»	26,25

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{6}, Cl H, Pt Cl^{2}.$$

En effet, on a

C^{14}..........	84,0	22,45
H^{9}..........	9,0	2,41
Cl^{3}..........	106,5	28,46
Pt..........	98,7	26,37
Az^{2}..........	28,0	7,48
O^{6}..........	48,0	12,83
	374,2	100,00

Le *sulfate d'anisidine nitrique* s'obtient en dissolvant la base dans l'acide sulfurique pur, étendu de deux et demie à

troisfois son volume d'eau et légèrement chauffé. Si l'on emploie la base brute, la dissolution est colorée en brun-noirâtre; elle est à peine colorée, au contraire, lorsqu'on se sert de la base purifiée. Dans tous les cas, on obtient le sulfate incolore et parfaitement pur en évaporant la liqueur au bain-marie, jusqu'à consistance d'un sirop épais. Par le refroidissement, le sulfate se sépare sous la forme de masses radiées de couleur brun foncé, on le comprime entre des doubles de papier buvard, qui absorbe presque entièrement la matière colorante. Une nouvelle cristallisation opérée dans le vide donne un produit parfaitement pur. Ainsi préparé, le sulfate d'anisidine nitrique se présente sous la forme d'aiguilles déliées, réunies autour d'un centre commun, et présentant un aspect soyeux. Il se dissout facilement dans l'eau, surtout si l'on a soin de l'aciduler au moyen de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,193 d'eau et 0,713 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},412$ du même produit m'ont donné 45 centimètres cubes d'azote à la température de 17 degrés et sous la pression de $0^{m},756$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},442$ d'un second échantillon m'ont donné 0,169 d'eau et 0,626 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone. :	38,94	»	38,60	C^{14}..	84	38,71
Hydrogèn. .	4,29	»	4,24	H^9..	9	4,14
Azote....	»	12,63	»	Az^2..	28	12,90
Soufre ..	»	»	»	S ..	16	7,37
Oxygène. .	»	»	»	O^{10}..	80	36,88
					217	100,00

L'*azotate d'anisidine nitrique* s'obtient en saturant à une douce chaleur la base par l'acide azotique, d'une densité de 1,36, étendu de son volume d'eau. Comme ce sel est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, il se sépare presque en entier par le refroidissement, sous forme d'aiguilles brunâtres. Pour obtenir ce produit à l'état de pureté, on comprime les cristaux précédents entre des doubles de papier buvard, puis on les redissout à saturation dans de l'eau bouillante à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, et l'on abandonne la liqueur à un refroidissement lent; l'azotate se sépare alors sous la forme d'aiguilles prismatiques qui peuvent acquérir d'assez grandes dimensions si le refroidissement est conduit avec ménagement et si l'on opère sur 8 à 10 grammes de matière.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},565$ de matière m'ont donné 0,195 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},390$ de matière m'ont donné 60 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,172 d'eau et 0,668 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	36,44	»	36,42	C^{14}..	84	36,37
Hydrogène	3,84	»	3,80	H^{9}..	9	3,89
Azote.....	»	18,05	»	Az^{3}..	42	18,18
Oxygène...	»	»	»	O^{12}..	96	41,56
					231	100,00

Benzanisidide nitrique. — Lorsqu'on laisse tomber des cristaux d'anisidine binitrique dans du chlorure de benzoïle, il ne se produit rien à froid; mais si l'on élève graduellement la température, il se produit bientôt une

action assez vive, de l'acide chlorhydrique prend naissance, et il se forme en même temps un composé analogue à la benzamide et à la benzanilide. Pour obtenir ce produit à l'état de pureté, on traite successivement la masse solide provenant de la réaction précédente, par de l'eau pure, par de l'acide chlorhydrique et par une dissolution alcaline : on se débarrasse ainsi de l'acide benzoïque et de l'anisidine nitrique qui pourrait souiller la substance. On reprend alors cette dernière, après lui avoir fait subir plusieurs lavages à l'eau distillée par une quantité d'alcool capable de la dissoudre entièrement à la température de l'ébullition : la benzanisidide nitrique se sépare presque en entier par le refroidissement de la liqueur.

Ainsi préparé, ce produit se présente sous la forme de petites aiguilles de couleur blonde. Complétement insoluble dans l'eau froide ou chaude, il se dissout à peine dans l'alcool à la température ordinaire. L'alcool bouillant le dissout assez facilement, et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles feutrées. L'éther le dissout en petites quantités, même à la température de l'ébullition, et le dépose, par le refroidissement, sous forme de poudre cristalline.

Chauffé doucement, il fond; chauffé plus fortement, il se volatilise.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur, en se colorant en rouge-brun foncé.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},378$ de matière m'ont donné 0,154 d'eau et 0,857 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},304$ du même produit m'ont donné 0,127 d'eau et 0,686 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 51 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et à la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	61,55	61,52	»	C^{28}.	168	61,76
Hydrogène.	4,53	4,62	»	H^{12}..	12	4,41
Azote.....	»	»	10,09	Az^2..	28	10,29
Oxygène...	»	»	»	O^8..	64	23,54
					272	100,00

Cinnanisidide nitrique. — Ce composé s'obtient de la même manière que le précédent, en remplaçant le chlorure de benzoïle par le chlorure de cinnamile. On le purifie de la même manière.

Ce produit, peu soluble dans l'alcool froid, se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme de petites aiguilles jaunâtres.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0gr,415 de matière m'ont donné 0,181 d'eau et 0,982 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone...	64,52	C^{32}.....	192	64,43
Hydrogène.	4,82	H^{14}.....	14	4,69
		Az^2.....	28	9,39
		O^8.....	64	21,49
			298	100,00

Les chlorures de cumyle et d'anisyle donnent naissance à des produits analogues aux précédents par leur réaction sur l'anisidine nitrique.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol trinitrique.

Anisidine binitrique. — Si l'on fait digérer à une douce chaleur de l'anisol trinitrique avec une dissolution alcoo-

lique de sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur prend une couleur rouge de sang, qui passe bientôt au brun le plus foncé, et finit par se prendre en masse au bout de quelque temps. Lorsque l'action cesse de se manifester, on porte le mélange à l'ébullition, et l'on évapore la liqueur au tiers environ de son volume primitif : on ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on fait bouillir, puis on filtre. La liqueur claire, de couleur brunâtre, qui s'écoule, étant traitée par un excès d'ammoniaque, se trouble, et laisse déposer des flocons d'un rouge foncé qui constituent un nouvel alcaloïde.

Lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séché, soit dans le vide, soit au bain-marie, ce produit présente les propriétés suivantes : c'est une poudre qui tantôt présente une couleur rouge vif, tantôt une couleur d'un rouge violacé, suivant l'état de concentration de la liqueur de laquelle on a opéré la précipitation. Cette poudre, ainsi obtenue, ne présente pas d'apparence de cristallisation.

L'eau n'en dissout que des traces à froid; à la température de l'ébullition, elle en prend de très-petites quantités, en se colorant en jaune-orangé. L'alcool n'en dissout qu'une faible proportion à froid; bouillant, il se charge d'une assez grande quantité de cette substance, et l'abandonne, par un refroidissement gradué, sous la forme d'aiguilles d'un violet noirâtre, semblables aux cristaux de cinabre. L'éther en dissout de petites quantités à chaud; par l'évaporation, il l'abandonne sous la forme d'aiguilles d'un violet très-foncé. Elle fond à une température peu élevée, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline radiée, d'un violet noirâtre, présentant l'aspect du cinabre.

Cette base forme, avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, des sels solubles et cristallisables, si l'on a soin d'employer un excès d'acide : l'eau détruit ces combinaisons en mettant la base en liberté.

L'acide nitrique fumant attaque vivement cette base à la

température de l'ébullition, et donne une matière d'un jaune brunâtre résinoïde, qui se dissout dans la potasse en prenant une couleur d'un brun très-intense.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},460$ de matière m'ont donné 0,138 d'eau et 0,663 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,152 d'eau et 0,719 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},398$ de matière m'ont donné 66 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},760$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	39,30	39,22	»	C^{14}..	84	39,43
Hydrogène.	3,33	3,37	»	H^{7}..	7	3,28
Azote.....	»	»	19,43	Az^{3}..	42	19,71
Oxygène...	»	»	»	O^{10}..	80	37,58
					213	100,00

Acide chrysanisique.

Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique fumant sur les acides anisique ou nitranisique, il se forme, suivant la durée de la réaction et la proportion des matières réagissantes, de l'anisol binitrique ou trinitrique; outre ces deux substances, il se produit, et souvent en quantités très-abondantes, un acide qui cristallise, par le refroidissement d'une dissolution alcoolique, sous la forme de paillettes rhomboïdales d'un jaune d'or magnifique.

Cet acide, que je désignerai sous le nom d'acide *chrysanisique*, présente une composition fort remarquable; en effet, c'est un isomère de l'anisol trinitrique, et par conséquent un homologue de l'acide picrique (phénol trinitrique).

Pour obtenir cet acide facilement et en proportions considérables, on opère de la manière suivante : on fait bouillir très-doucement, pendant une demi-heure à trois quarts d'heure au plus, de l'acide nitranisique bien sec, avec deux fois et demie à trois fois son poids d'acide azotique fumant. Au bout de ce temps, on retire du feu le vase qui contient les matières, et l'on verse sur le liquide acide et un peu épais qui résulte de cette réaction, quinze à vingt fois son volume d'eau; celle-ci détermine aussitôt la séparation d'une huile jaune qui ne tarde pas à se concentrer en une masse de même couleur. Ce produit solide est un mélange formé d'acide chrysanisique et d'anisol binitrique ou trinitrique, suivant la durée de la réaction. Comme le premier se dissout facilement dans l'ammoniaque, tandis que les deux autres y sont complétement insolubles, on peut se servir de ce réactif pour en opérer la séparation. A cet effet, on jette sur un filtre le produit complexe préalablement réduit en poudre, et l'on y verse de l'ammoniaque étendue de deux à trois fois son volume d'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus rien de soluble. On réunit alors les eaux de lavage qu'on évapore jusqu'au tiers environ de leur volume primitif; on voit bientôt se séparer, par le refroidissement, une grande quantité d'aiguilles brunes de chrysanisate d'ammoniaque. On redissout enfin ce sel dans l'eau, et l'on verse dans la dissolution de l'acide azotique affaibli; il se sépare alors des flocons jaunes qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, afin d'entraîner tout l'azotate d'ammoniaque. Dès que ces lavages sont terminés, on dessèche la matière en plaçant le filtre qui la contient sur une matière absorbante, puis en la comprimant entre des doubles de papier buvard, on la reprend enfin par de l'alcool. Celle-ci s'y dissout assez facilement à chaud, et, comme elle y est très-peu soluble à froid, elle se dépose, à mesure que le liquide se refroidit sous la forme de petites écailles d'un jaune d'or magnifique. On

dessèche alors ces dernières, en les plaçant dans un endroit sec sur des doubles de papier buvard.

Ainsi préparé, l'acide chrysanisique se présente sous la forme de petites lames rhomboïdales, présentant la belle couleur et l'éclat du bouton d'or. L'eau ne le dissout pas sensiblement à froid, elle en dissout de petites quantités à la température de l'ébullition, et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme cristalline.

L'alcool le dissout à peine à froid, il en prend beaucoup à chaud; aussi une dissolution saturée se prend-elle presque entièrement en masse par le refroidissement.

L'éther le dissout également, surtout à chaud, et l'abandonne, par l'évaporation, sous forme de lames d'un jaune très-éclatant.

Soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il fond et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; chauffé plus fort, il donne une vapeur jaune qui se condense contre les parois froides de la cornue sous forme de petites écailles très-brillantes. Bouilli avec de l'acide azotique concentré, l'acide chrysanisique se transforme en acide picrique.

Distillé avec une dissolution de chlorure de chaux, il donne beaucoup de chloropicrine.

Mis en présence de la quantité de potasse nécessaire pour le saturer, il forme un sel très-soluble, contrairement à ce que donne l'acide picrique dans les mêmes circonstances. En présence d'un excès de potasse, il se décompose et se transforme en une matière brune.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,091 d'eau et 0,632 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},391$ du même produit m'ont donné 59 centimètres cubes d'azote à la température de 18 degrés et sous la pression de $0^{m},756$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},401$ d'un second échantillon m'ont donné 0,069 d'eau et 0,508 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},362$ du même produit m'ont donné $52^{cc},5$ d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},763$, le gaz étant saturé d'humidité.

V. $0^{gr},316$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,059 d'eau et 0,401 d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},455$ du même produit m'ont donné 66 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},769$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	34,47	»	34,54	»	34,60	»
Hydrogène.	2,02	»	1,92	»	2,07	»
Azote....	»	17,36	»	17,63	»	17,45
Oxygène...	»	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^5 Az^3 O^{14}.$$

En effet, on a

C^{14}..........	84	34,57
H^5..........	5	2,06
Az^3..........	42	17,28
O^{14}..........	112	46,09
	243	100,00

Ce corps est donc isomère de l'anisol trinitrique, et peut être considéré comme l'acide picrique méthylé.

En effet,

$$C^{14} H^5 Az^3 O^{14} = C^{12} H^3 Az^3 O^{14} \quad (C^2 H^2)$$

Acide chrysanisique. Ac. picrique. Méthylène.

Chrysanisate d'ammoniaque. — Ce sel s'obtient en dissolvant l'acide chrysanisique dans un excès d'ammoniaque pure du commerce, étendue de son volume d'eau, et évaporant au bain-marie; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose, lorsqu'elle est suffisamment con-

centrée, de petites aiguilles brunes qui présentent beaucoup d'éclat lorsqu'elles sont desséchées. Les cristaux peuvent s'obtenir plus beaux en abandonnant la dissolution du sel à l'évaporation spontanée.

Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,146 d'eau et 0,600 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},350$ de matière m'ont donné 63 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},767$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	32,72	»	C^{14}.....	84	32,32
Hydrogène.	3,14	»	H^{8}.....	8	3,08
Azote.....	»	21,29	Az^{4}.....	56	21,54
Oxygène...	»	»	O^{14}.....	112	43,06
				260	100,00

La dissolution du chrysanisate d'ammoniaque forme dans les dissolutions métalliques les précipités suivants :

Avec les sels de bioxyde de cuivre, précipité gélatineux d'un vert jaunâtre ;

Avec les sels de peroxyde de fer, un précipité jaune clair ;

Avec les sels de zinc, précipité jaune semblable au précédent, mais plus clair ;

Avec le bichlorure de mercure, on n'obtient pas immédiatement de précipité si les liqueurs sont étendues ; lorsqu'elles sont concentrées, il se précipite des flocons d'un jaune rougeâtre ;

Avec l'azotate de plomb, précipité floconneux abondant, d'un beau jaune de chrome ;

Avec l'azotate d'argent, précipité floconneux d'un beau jaune ;

Avec l'azotate de cobalt, précipité gélatineux d'un jaune un peu verdâtre.

Chrysanisate d'argent. — Ce sel s'obtient par double décomposition en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de chrysanisate d'ammoniaque; il se dépose sous la forme de flocons d'un beau jaune. Pour le purifier, on jette le précipité sur un filtre, on le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis on le dessèche dans le vide.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,054 d'eau et 0,442 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,055 d'eau et 0,442 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},440$ de matière m'ont donné par la calcination 0,136 d'argent métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone. .	24,11	23,83	»	C^{14}. .	84	24,00
Hydrogène.	1,19	1,22	»	H^4. .	4	1,14
Argent. . . .	»	»	30,90	Ag. .	108	30,85
Azote.	»	»	»	Az^3.	42	12,00
Oxygène. .	»	»	»	O^{14}. .	112	32,01
					350	100,00

Ether chrysanisique. — Ce composé s'obtient en faisant passer, jusqu'à refus, un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide chrysanisique dans l'alcool concentré. Lorsque cette dissolution est saturée, on la fait bouillir doucement, on entretient pendant quelque temps cette ébullition, puis on verse de l'eau dans la liqueur alcoolique. Cette addition d'eau détermine la séparation d'un précipité volumineux qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave avec de l'eau ammoniacale, afin d'entraîner

les portions d'acide chrysanisique qui n'ont point été éthérifiées. On le lave ensuite avec de l'eau pure, on le dessèche, on le fait dissoudre enfin dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'écailles transparentes d'un jaune d'or très-riche.

L'éther le dissout également à chaud, et l'abandonne par l'évaporation sous la forme de petites lames très-brillantes.

Chauffé doucement, il fond à une température d'environ 100 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},482$ de matière m'ont donné 0,142 d'eau et 0,702 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,153 d'eau et 0,726 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},398$ de matière m'ont donné 52 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	39,76	39,59	»	C^{18}..	108	39,85
Hydrogène.	3,27	3,39	»	H^9..	9	3,32
Azote.....	»	»	15,27	Az^3..	42	15,49
Oxygène...	»	»	»	O^{14}..	112	41,34
					271	100,00

Sulfanisolide.

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'anisol refroidi, celles-ci sont absorbées, et peu à peu le liquide s'épaissit. Si l'on verse alors de l'eau sur ce dernier, il se sépare trois produits, savoir : de l'anisol inaltéré qui vient nager à la surface, de l'acide sulfanisolique qui reste dissous, et une matière solide qui se dépose au fond de la liqueur sous forme de fines aiguilles : c'est le *sulf-*

anisolide. Pour le purifier, on enlève, avec une pipette, l'anisol inattaqué, on jette la liqueur acide sur un filtre, et on lave à plusieurs reprises, à l'eau distillée, les aiguilles qui se sont déposées. Celles-ci étant desséchées et reprises par l'alcool, se séparent, à l'état de pureté, de ce dissolvant par l'évaporation.

Ainsi préparé, le sulfanisolide se présente sous la forme d'aiguilles déliées, à éclat argentin. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, et s'en sépare, par l'évaporation, sous forme de cristaux prismatiques. Chauffé doucement, il fond; à une température plus élevée, il se sublime. Il se dissout entièrement dans l'acide sulfurique concentré, et donne naissance à de l'acide sulfanisolique.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},450$ de matière m'ont donné 0,211 d'eau et 0,995 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},477$ de matière m'ont donné 0,219 d'eau et 1,052 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	60,29	60,16	C^{14}.....	84	60,42
Hydrogène..	5,20	5,12	H^{7}....	7	5,03
Soufre.....	»	»	S.....	16	11,51
Oxygène....	»	»	O^{4}....	32	23,04
				139	100,00

Éther salicylique bichloré.

J'ai fait voir, dans mon travail sur le salicylate de méthylène et sur l'éther salicylique, qu'en faisant réagir un excès de brome sur ce dernier, on obtenait un magnifique produit cristallisé, qui ne différait de l'éther salicylique lui-même qu'en ce que 2 molécules d'hydrogène avaient été éliminées et remplacées par 2 molécules de brome. Je me suis procuré

le produit chloré correspondant, en faisant passer, jusqu'à refus, un courant de chlore dans de l'éther salicylique chauffé au bain-marie : sur la fin de la réaction, le produit se prend en masse. On le purifie entre des doubles de papier joseph, et en lui faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool. Il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de belles tables incolores douées de beaucoup d'éclat.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},540$ de matière m'ont donné 0,164 d'eau et 0,904 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},493$ du même produit m'ont donné 0,158 d'eau et 0,828 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,615 de chlorure d'argent, soit 0,152 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone. .	45,65	45,79	»	C^{18} .	108	45,95
Hydrogène	3,36	3,52	»	H^{8}. .	8	3,41
Chlore. . .	»	»	30,41	Cl^{2}. .	61	30,21
Oxygène. .	»	»	»	O^{6}. .	48	20,43
					235	100,00

Éther salicylique binitrique.

J'ai fait voir, dans mon travail sur le salicylate de méthylène, qu'en soumettant à la distillation un mélange d'acide sulfurique, d'acide salicylique et d'alcool absolu, on obtient l'éther salicylique, qui présente des caractères entièrement semblables à ceux du salicylate de méthylène. C'est ainsi que le chlore et le brome, en agissant sur l'éther salicylique, donnent des produits isomorphes à ceux qui résultent de l'action des mêmes réactifs sur le salicylate de méthylène. L'acide nitrique fumant donne également un

produit cristallisé en aiguilles longues et flexibles, isomorphes avec l'indigotate de méthylène : c'est l'éther indigotique. Si l'on remplace l'acide azotique seul par un mélange d'acide azotique et sulfurique fumants, on obtient un produit qui se dissout dans l'alcool bouillant, et s'en sépare, par le refroidissement, sous forme de belles écailles d'un blanc faiblement jaunâtre, que l'on confondrait, par l'aspect, avec le salicylate de méthylène binitrique : c'est l'éther salicylique binitrique, ainsi que le démontrent les analyses suivantes. En effet,

I. $0^{gr},527$ de matière m'ont donné 0,153 d'eau et 0,817 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},420$ du même produit m'ont donné 0,120 d'eau et 0,652 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},415$ du même produit m'ont donné 38 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	42,28	42,33	»	C^{18}..	108	42,19
Hydrogène.	3,22	3,16	»	H^{8}..	8	3,12
Azote.....	»	»	10,70	Az^{2}.	28	10,94
Oxygène...	»	»	»	O^{14}..	112	43,75
					256	100,00

L'éther salicylique binitrique se combine avec les alcalis, et forme des combinaisons solubles et cristallisables. Bouilli pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique, il se décompose en régénérant de l'alcool et du salicylate de potasse binitrique.

Action des alcalis anhydres sur l'éther salicylique.

Phénétol. — Nous avons dit que l'éther salicylique fournit, ainsi que le salicylate de méthylène, des combi-

naisons définies et cristallisables. Si l'on soumet à la distillation le composé que ce corps forme avec la baryte après l'avoir desséché d'une manière complète, il se produit du carbonate de baryte qui reste comme résidu, tandis qu'il distille un liquide limpide, volatil sans décomposition, incolore, que je désignerai sous le nom de *phénétol*.

On purifie ce corps en lui faisant subir plusieurs lavages à chaud avec une eau alcaline, puis on le distille après l'avoir fait digérer, pendant quelques heures, sur des fragments de chlorure de calcium fondu. Ainsi préparé, le phénétol présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau, doué d'une odeur aromatique agréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther : une dissolution de potasse ne lui fait éprouver aucune altération, ni à froid ni à chaud. L'acide sulfurique concentré le dissout en formant un acide copulé qui donne, avec la baryte, un sel soluble et cristallisable. L'acide azotique fumant l'attaque avec énergie. Si l'on emploie peu de réactif, on obtient une huile d'un brun rougeâtre; en ajoutant de nouvelles portions d'acide et faisant bouillir pendant quelques instants, on obtient une matière jaune qui, lavée à l'eau et reprise par l'alcool, se dépose, par l'évaporation de ce liquide, sous forme d'aiguilles jaunâtres qui ressemblent à l'anisol binitrique.

Le chlore et le brome, en réagissant sur cette substance, donnent naissance à des produits cristallisés que je n'ai pu étudier, faute de matière.

Soumis à l'analyse, le phénétol m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},457$ de matière m'ont donné 0,341 d'eau et 1,315 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,372 d'eau et 1,444 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone........	78,48	78,72
Hydrogène......	8,29	8,22
Oxygène........	13,23	13.06
	100,00	100,00

Ce qui s'accorde avec la formule

$$C^{16}H^{10}O^{2}.$$

En effet, on a

C^{16}.............	96	78,68
H^{10}.............	10	8,18
O^{2}.............	16	13,14
	122	100,00

C'est donc un homologue de l'anisol; il n'en diffère, en effet, que par C^2H^2 :

$C^{16}H^{10}O^{2} = C^{14}H^{8}O^{2} + C^{2}H^{2}$. C'est donc l'anisol méthylé.
Phénétol. Anisol.

De même que j'ai été conduit à admettre que l'anisol était le phénate de méthyle, de même on pourrait considérer le phénétol comme le phénate d'éthyle. On retrouve, en effet, entre les points d'ébullition de ces deux composés, les mêmes différences qu'entre les divers composés du méthyle et de l'éthyle qui se correspondent. C'est ainsi que l'anisol bout à 152 degrés, et le phénétol à 172.

Phénétol binitrique.

Lorsqu'on verse de l'acide azotique fumant sur le phénétol, il se produit une action assez vive, et le mélange s'échauffe fortement. Si, après avoir ajouté au phénétol son volume d'acide azotique, on étend d'eau la liqueur rougeâtre, il se sépare une huile brune qui se précipite au fond du vase. Si, après avoir lavé cette huile avec de

l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure, on essaye de la distiller, il est facile de voir qu'elle ne présente pas de point d'ébullition fixe; en outre, tandis que les premières portions qui distillent sont très-fluides, les derniers produits, au contraire, se figent par le refroidissement.

Comme je n'ai pu me procurer le phénétol qu'en assez faibles quantités, j'ai dû renoncer à produire la combinaison liquide qui doit être probablement le phénétol mononitrique, et j'ai porté mon attention sur la matière cristallisée, qu'il est beaucoup plus facile d'obtenir.

Pour préparer ce produit, on traite le phénétol par son volume d'acide nitrique fumant, en ayant soin d'ajouter ce dernier par petites portions, puis on fait bouillir pendant quelques minutes. La liqueur acide, qui présentait une couleur orangé-brun foncé, prend une couleur jaune qui devient de plus en plus claire. On arrête alors l'ébullition, et l'on verse de l'eau qui précipite une huile jaunâtre, qui bientôt prend une consistance butyreuse, et finit par se concréter entièrement. Pour purifier ce produit, on le lave, à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée, on le comprime entre des feuilles de papier buvard, puis on le dissout dans de l'alcool bouillant, qui l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles jaunes, qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'anisol binitrique.

Distillée avec ménagement, cette matière se sublime sans résidu, si l'on a soin de n'opérer que sur quelques décigrammes. Chauffée brusquement, elle se décompose avec ignition en donnant un abondant dépôt de charbon.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},496$ de matière m'ont donné 0,180 d'eau et 0,813 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},403$ du même produit m'ont donné 44 centimètres

cubes d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de $0^{m},757$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone.....	44,71	»	C^{16}......	96	45,28
Hydrogène...	4,03	»	H^{8}.......	8	3,77
Azote.......	»	13,03	Az^{2}......	28	13,21
Oxygène.....	»	»	O^{10}......	80	37,74
				212	100,00

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le phénétol binitrique.

Phénétidine nitrique. — Si l'on fait passer à travers une dissolution alcoolique de phénétol binitrique, un courant simultané d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, on obtient bientôt un dépôt de soufre, tandis que l'alcool retient en dissolution une base qui forme, avec les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, des sels cristallisables, et qui cristallise elle-même en aiguilles brunes entièrement semblables à l'anisidine nitrique.

Comme je n'ai eu que 2 grammes environ de cette substance, je me suis contenté d'en faire l'analyse et de constater qu'elle forme, avec quelques acides minéraux, des sels qui sont susceptibles de cristalliser. Je me suis assuré, en outre, que lorsqu'on la met à chaud en présence du chlorure de benzoïle, il se produit une réaction assez vive, et que, dans cette circonstance, il se forme un corps à peine soluble dans l'alcool, et qui s'en sépare, par le refroidissement, sous forme de petites aiguilles qui ressemblent beaucoup à celles que donne l'anisidine nitrique, lorsqu'on la place dans les mêmes circonstances.

Soumise à l'analyse, cette base m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,244 d'eau et 0,964 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone......	52,60
Hydrogène...	5,41

En admettant la formule

$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{6},$$

on aurait :

C^{16}........	96	52,7
H^{10}........	10	5,5
Az^{2}........	28	15,4
O^{6}........	48	26,4
	182	100,0

Ce composé, qu'on peut formuler de la maniere suivante,

$$\begin{matrix} C^{16}H^{10}AzO^{2} \\ (AzO^{4}) \end{matrix},$$

dériverait du composé $C^{16}H^{11}AzO^{2}$ par la substitution d'une molécule de vapeur hypoazotique à une molécule d'hydrogène. En désignant l'alcaloïde normal sous le nom de *phénétidine*, nous donnerons au composé précédent, qui est l'homologue de l'anisidine nitrique, le nom de *phénétidine nitrique*.

Le chlore, le brome et l'acide azotique donnent donc naissance, par leur contact avec l'éther salicylique, à des produits qui présentent les analogies de propriétés et de composition les plus manifestes avec ceux qui naissent du contact de ces mêmes réactifs avec le salicylate de méthylène. Les corps du premier groupe ne diffèrent de ceux du second que par $C^{2}H^{2}$.

Nous allons faire ressortir ce parallélisme dans le tableau suivant :

Premier groupe.	*Second groupe.*
$C^{16}H^8O^6$ salicylate de méthylène;	$C^{16}H^8O^6.C^2H^2$ éther salicylique;
$C^{16}H^7O^6$ Cl salicyl. de méthylène monochloré;	$C^{16}H^7O^6.C^2H^2$ Cl éther salicyliq. monochloré;
$C^{16}H^6O^6$ Cl^2 salicylate de méthylène bichloré;	$C^{16}H^6O^6.C^2H^2$ Cl^2 éther salicylique bichloré;
$C^{16}H^7O^6$ Br salicyl. de méthylène monobromé;	$C^{16}H^7O^6.C^2H^2$ Br éther salicyliq. monobromé;
$C^{16}H^6O^6$ Br^2 salicylate de méthylène bibromé;	$C^{16}H^6O^6.C^2H^2$ Br^2 éther salicylique bibromé;
$C^{16}H^7O^6$ AzO^4 salicyl. de méthylène mononitriq.;	$C^{16}H^7O^6.C^2H^2$ (AzO^4) éther salicyliq. mononitriq.;
$C^{16}H^6O^6$ $(AzO^4)^2$ salicylate de méthylène binitrique;	$C^{16}H^6O^6.C^2H^2$ $(AzO^4)^2$ éther salicylique binitrique;
$C^{16}H^8O^6 - 2CO^2 = C^{14}H^8O^2$ anisol;	$C^{16}H^8O^6.C^2H^2 - 2CO^2 = C^{14}H^8O^2.C^2H^2$ phénétol;
$C^{14}H^7O^2$ AzO^4 anisol mononitrique;	$C^{14}H^6O^2.C^2H^2$ (AzO^4) phénétol mononitrique;
$C^{14}H^6O^2$ $(AzO^4)^2$ anisol binitrique;	$C^{14}H^7O^2.C^2H^2$ $(AzO^4)^2$ phénétol binitrique;
$C^{14}H^5O^2$ (AzO^4) anisol trinitrique;	$C^{14}H^5O^2.C^2H^2$ $(AzO^4)^3$ phénétol trinitrique;
$C^{14}H^9AzO^2$ anisidine;	$C^{14}H^9AzO^2.C^2H^2$ phénétidine;
$C^{14}H^8AzO^2$ AzO^4 anisidine nitrique;	$C^{14}H^8AzO^2.C^2H^2$ AzO^4 phénétidine nitrique;
$C^{14}H^7AzO^2$ $(AzO^4)^2$ anisidine binitrique.	$C^{14}H^7AzO^2.C^2H^2$ $(AzO^4)^2$ phénétidine binitrique.

En résumant les faits consignés dans ce Mémoire et dans les travaux que j'ai publiés antérieurement sur la série anisique et salicylique, on voit que l'acide anisique, homologue de l'acide salicylique, se dédouble comme ce dernier, en présence d'un excès de base alcaline, en carbonate et en un composé ternaire, l'anisol, qui est l'homologue du phénol.

Le salicylate de méthylène, isomère de l'acide anisique, et ne différant par conséquent, comme lui, de l'acide salicylique que par C^2H^2, se transforme, quand on le place dans les mêmes circonstances, en un composé ternaire qui présente l'identité la plus parfaite avec l'anisol.

En ajoutant à la molécule

$$C^{14} H^6 O^6,$$

une molécule du corps

$$C^2 H^2,$$

on produit donc le composé

$$C^{16} H^8 O^6,$$

qui, se dédoublant à la manière de l'acide salicylique en présence des alcalis anhydres, donne le composé

$$C^{14} H^8 O^2 = C^{12} H^6 O^2 + C^2 H^2.$$

En ajoutant à la même molécule

$$C^{14} H^6 O^6$$

deux molécules du corps

$$C^2 H^2,$$

nous produisons

$C^{18} H^{10} O^6$ (ou l'éther salicylique),

qui, se dédoublant comme précédemment, donne

$$C^{16} H^{10} O^2 = C^{12} H^6 O^2 + 2 C^2 H^2.$$

Or, en éthérifiant l'acide salicylique, on forme précisément deux produits qui, se détruisant en présence des bases, engendrent les deux composés

$$C^{12} H^6 O^2 (C^2 H^2)$$

et

$$C^{12} H^6 O^2 \, 2 (C^2 H^2),$$

qui renferment le même noyau, et qu'on peut comparer aux deux alcools qui leur ont donné naissance :

$$2 HO (C^2 H^2),$$

et

$$2 HO \, 2 (C^2 H^2),$$

les deux molécules d'eau se trouvant remplacées par la molécule $C^{12} H^6 O^2$.

Par ces expériences, qui datent déjà de plusieurs années, j'ai donc fourni aux chimistes un moyen de fixer du carbone et de l'hydrogène (dans les rapports du méthylène) dans une molécule organique, de manière à la compliquer en formant une série de termes homologues.

M. Wurtz, dans ses belles recherches relatives à la méthylamine, à l'éthylamine et à la valéramine, est arrivé à des résultats semblables et beaucoup plus saisissants encore.

Enfin M. Hoffmann, de son côté, poursuivant avec une persévérance et une sagacité bien remarquables l'étude de l'aniline, a trouvé dans l'action des bromures de méthyle et d'éthyle un moyen de reproduire, relativement à cette base, une série entièrement analogue à la belle série de M. Wurtz.

J'ai vainement tenté jusqu'à présent de produire l'éther salicylique de la série amylique. Si l'on parvient à le former, il devra fournir, en se décomposant en présence d'un excès de baryte, le terme

$$C^{12}H^{6}O^{2}\,5(C^{2}H^{2}).$$

Ces différents composés homologues du phénol, qu'on pourrait désigner pour cette raison sous les noms de *phénol méthylé, phénol biméthylé* et *phénol quintiméthylé,* traités par l'acide nitrique fumant, donnent des dérivés qui, traités à leur tour par le sulfhydrate d'ammoniaque, fournissent la série suivante :

$C^{12}H^{7}AzO^{2}$? phénilidine, base inconnue,
$C^{12}H^{7}AzO^{2}(C^{2}H^{2})$ anisidine (phénilidine méthylée),
$C^{12}H^{7}AzO^{2}\,2(C^{2}H^{2})$ phénétidine (phénilidine biméthylée),
. . . .
. . . .
$C^{12}H^{7}AzO^{2}\,5(C^{2}H^{2})$ phénilidine quintiméthylée,

série qui est entièrement comparable à celles de MM. Wurtz et Hoffmann, et dans laquelle le composé $C^{12}H^{7}AzO^{2}$ remplacerait l'ammoniaque ou l'aniline.

Cette manière très-simple d'exprimer la composition de ces corps en représente-t-elle réellement la constitution? Les composés précédents doivent-ils bien en effet être considérés comme résultant en quelque sorte de l'accou-

plement de 1, 2, 3, 4, etc., molécules du composé (C^2H^2) avec les différents groupements 2(HO), $C^{14}H^6O^2$, $C^{14}H^6O^6$; AzH^3, etc.?

Dans mes recherches sur le salicylate de méthylène et l'éther salicylique, j'ai été conduit à représenter ces composés comme dérivant de l'acide salicylique par la substitution d'une molécule de méthylium ou d'éthylium à une molécule d'hydrogène. En appliquant cette manière de voir aux alcalis précédents, ne serait-il pas plus rationnel de considérer ces composés comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution d'une molécule de méthylium, d'éthylium, d'amylium, de phénilium, etc., à une molécule d'hydrogène. On pourrait alors les formuler ainsi :

AzH^2	C^2H^3,
	C^4H^5,
	....
	$C^{10}H^{11}$,
	....
	$C^{12}H^5$,
	$C^{14}H^7$,
	$C^{16}H^{11}$.

Le méthylium, l'éthylium, le phénilium, etc., différant de l'hydrogène, doivent évidemment imprimer aux composés dans lesquels ils remplacent ce corps simple, des propriétés différentes; tels sont, en effet, les éthers relativement aux acides d'où ils dérivent. Tels seraient également les alcalis précédents relativement à l'ammoniaque, la substitution du méthylium, de l'éthylium, etc., à l'hydrogène, devant imprimer de même à ces corps des propriétés spéciales, capables de modifier le parallélisme que ces composés doivent présenter avec l'ammoniaque dans l'ensemble de leurs réactions.

C'est à M. Hoffmann, dont les importantes recherches ont déjà jeté tant de lumière sur cette classe de composés, qu'il appartient de décider cette importante question.

ANALYSE DES GRAINES DE PAVOT BLANC (Var. à yeux ouverts);

PAR M. SACC,

Professeur à Neufchâtel.

Depuis Lavoisier, dont le génie, aussi puissant que vaste, avait compris tous les services que peut rendre l'application des sciences naturelles à l'agriculture, qui est la seule véritable base de la prospérité matérielle des nations, les chimistes ont constamment appliqué leurs forces à agrandir son œuvre.

Malheureusement, beaucoup d'entre eux, abandonnant la voie de l'expérience, ont préféré à ses données si parfaites, celles d'une théorie forgée, non pas au milieu des champs et des travaux du laboratoire, mais dans le cabinet. Nous n'avons point encore assez de faits, pour pouvoir proposer une théorie chimique de l'agriculture; la preuve en est, qu'un des hommes les plus capables de prononcer en toute connaissance de cause sur des questions de cette nature, M. Boussingault, rejette toutes les théories pour s'attacher, avec une admirable prudence, aux seules données de l'expérience. M. Boussingault, imitant avec la chimie ce qu'a fait Thaër par l'agriculture, a déterminé directement les conditions d'équilibre à établir entre l'entretien et la production des terres. Ses travaux, quoique fort nombreux et assez complets, laissent cependant encore bien des lacunes; les expérimentateurs doivent se presser sur la voie tracée par ce savant, et c'est pour rendre hommage à ses laborieuses tendances, que nous avons entrepris ce travail ayant trait à l'analyse des graines de la seule plante de la famille des papavéracées qui entre dans la grande culture.

Pour nous mettre, autant que possible, à l'abri des

chances d'erreurs, nous avons divisé cette analyse en trois parties dont les résultats, se contrôlant les uns les autres, doivent assurer la rectitude de tous. La première partie traite de l'analyse immédiate de la graine; la seconde, de l'analyse médiate; et la troisième, du dosage des cendres, ainsi que de leur analyse.

Analyse immédiate.

Les graines employées étaient très-pures et bien blanches; elles avaient été récoltées en 1838 dans une terre calcaire argileuse de couleur brune, au haut de notre domaine de Colombier, à 90 mètres environ au-dessus du lac. La récolte était fort belle, et les plantes bien vigoureuses.

Ne pouvant analyser directement ces graines, à cause de leur grande élasticité qui les fait résister au pilon, nous prîmes le parti d'en extraire l'huile par la pression; espérant qu'en opérant avec soin et sur une grande masse, nous pourrions néanmoins en obtenir de bons résultats. 24 kilogrammes de graines donnèrent $10^k,500$ d'huile bien pure, $15^k,2049$ de tourteau brut correspondant à $12^k,773$ de tourteau sec, et $0^k,727$ de perte due à l'eau contenue dans les graines. L'extraction se fit dans une presse à coins; la première fois, à froid; la seconde, après une addition d'eau à 30 degrés centigrades. Cette dernière portion, après avoir été pesée, fut mise de côté comme pouvant être altérée.

Pour connaître le poids de l'eau existant dans le tourteau, on en prit trois portions sur lesquelles on fit passer un courant d'acide carbonique sec à 100 degrés centigrades jusqu'à ce que leur poids cessât de diminuer. Cette précaution a été prise pour tous les dosages d'eau dont il sera question dans la suite de ce travail, et elle était nécessaire à cause de la grande masse d'oxygène qu'absorbe rapidement l'huile de pavot.

I. $7^{gr},9308$ de tourteau brut pesaient après dessiccation 6,6617.

II. $7^{gr},5155$ de même matière ont donné 6,3128 de tourteau sec.

III. $8^{gr},8272$ de même matière ont donné 7,4368 de tourteau sec.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Matière fixe.	83,9985	83,9970	84,0221	84,0059
Eau.......	16,0015	16,0030	15,9779	15,9941
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Pendant les premières heures de la dessiccation, le courant d'acide carbonique qui se dégage du tube contenant le tourteau a une odeur fade et désagréable, rappelant celle de l'huile de pavot ; elle paraît être due à un corps gras volatil, existant dans l'huile en petite quantité, ainsi que nous nous en sommes assuré en opérant sur ce liquide, dont nous n'avons pas réussi à le séparer en quantité appréciable autrement que par l'impossibilité où est l'eau d'adhérer aux parois des tubes dans lesquels on a fait passer le courant d'acide carbonique chargé de ces vapeurs odorantes dont le départ laisse l'huile grasse, absolument inodore.

Le tourteau retenant encore de l'huile, il fut traité par de l'éther, dans l'appareil à déplacement de M. Pelouze, jusqu'à ce que ce liquide ne laissât plus aucun résidu appréciable lorsqu'on l'évaporait.

Cent vingt-six grammes de tourteau brut, représentant $105^{gr},8474$ de tourteau sec, laissèrent un résidu insoluble dans l'éther, pesant 115 grammes, dont on dessécha deux portions.

I. $3^{gr},6915$ de tourteau ont donné 2,8163 de résidu sec.

II. $4^{gr},3240$ de même matière ont donné 3,2940 de résidu sec.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Matières fixes....	76,2914	76,1794	76,2354
Matières volatiles	23,7086	23,8206	23,7646
	100,0000	100,0000	100,0000

Le résidu entier devait donc peser 80^{gr},6931 ; il était d'un blanc légèrement jaunâtre, inodore et insipide.

La solution éthérée était bien limpide et d'un jaune verdâtre très-clair ; elle pesait 559^{gr},5. On en prit deux portions qui furent desséchées sur du chlorure calcique, dans le vide ; le résidu, qui présentait une consistance huileuse, était troublé par quelques petites aiguilles douées des propriétés des stéaroptènes ; il possédait, à un très-haut degré, l'odeur à la fois fade et âcre de l'huile de pavot dont le principe odorant résiderait dans l'enveloppe, et non pas dans la pulpe même de la graine, ce qui en ferait une huile essentielle.

I. 4^{gr},4233 de solution éthérée ont laissé 0,1449 de résidu.

II. 5^{gr},4215 de même matière ont laissé 0,1774 de résidu.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Matières fixes.....	3,2758	3,2721	3,2739
Matières volatiles.	96,7242	96,7279	96,7261
	100,0000	100,0000	100,0000

La totalité de la solution éthérée devait donc contenir 18^{gr},3174 d'huile et autres substances solubles dans l'éther, telles que stéaroptène, huile essentielle et matière colorante.

En soustrayant du tourteau supposé sec, le poids du tourteau traité par l'éther et desséché ensuite, on trouve une différence de 25^{gr},1543 égale au poids des matières enlevées par l'éther au tourteau brut ; mais, comme leur dosage direct ne le porte qu'à 18^{gr},3174, il y a entre ces deux déterminations une différence de 6^{gr},8369 que nous sommes tout disposé à attribuer à la disparition de la matière volatile ou huile essentielle pendant la dessiccation. Il faut donc rétablir les données de cette analyse, de la manière suivante :

Huile grasse.........	18gr,3174
Substances volatiles...	6,8369
Ensemble.......	25,1543

On trouve ainsi que le tourteau sec renferme en centièmes :

Substances insolubles dans l'éther.	76,2353
Huile grasse..................	17,3055
Substances volatiles............	6,4592
	100,0000

Nous avons vainement cherché avec le plus grand soin à déceler la présence des alcalis organiques de l'opium, dans la solution éthérée provenant du traitement du tourteau; la graine de pavot n'est donc pas plus malsaine que l'huile qu'on en extrait, aussi n'est-il point extraordinaire que l'usage existant en Suisse et en Allemagne d'employer le tourteau de pavot à la confection de gâteaux, assez bons et fort nourrissants, s'étende chaque année. L'analyse du tourteau de pavot prouve que cet aliment peut être recommandé, tant sous le rapport de sa salubrité que sous celui de ses propriétés éminemment nutritives.

Après avoir isolé les principes de la graine solubles dans l'éther, on a dosé ceux qui constituent le résidu, et qui sont formés d'un composé pectique qui présente les caractères de la bassorine, de ligneux, de caséine et d'albumine en quantité assez considérable. Pour doser le composé pectique, on a introduit le tourteau brut dans des fioles à col étroit, avec dix fois son volume d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique; les fioles restèrent en digestion sur le bain de sable, à une douce chaleur, pendant quarante-huit heures, au bout desquelles on fit bouillir leur contenu qu'on jeta ensuite sur un filtre pesé où on le lava avec soin; le résidu fut desséché, pesé, et traité ensuite pendant vingt-quatre heures, à une chaleur de 35 degrés centigrades, par une solution faible de soude caustique qui dissolvit les com-

posés protéiques et l'huile ; le résidu bien lavé, représentait le ligneux.

I. 2^{gr},7611 de tourteau sec ont laissé, après le traitement par l'acide sulfurique, un résidu pesant 1,5907.

II. 2^{gr},0190 de même matière ont laissé un résidu pesant 1,1633.

En centièmes :

	I	II.	Moyenne.
Composés pectiques.	42,3889	42,3823	42,3856

A raison du dégagement abondant de matières odorantes qui a lieu lorsqu'on traite le tourteau par l'acide sulfurique étendu d'eau, il est probable que la détermination des composés pectiques, ayant été obtenue par différence, elle est trop élevée de tout le poids des substances volatiles que nous n'avons point osé cependant en soustraire, tant parce qu'il est impossible de savoir si l'acide sulfurique les élimine totalement, que parce que, n'ayant pas réussi à doser directement ces intéressants composés, il n'est pas certain que leur poids s'élève, ainsi que nous l'avons calculé, à 6,4592 pour 100 de celui du tourteau. La totalité des corps gras et odorants a été soustraite du poids du résidu provenant du traitement du tourteau par l'acide sulfurique, après son lavage à la soude, en sorte qu'il est probable que le poids des composés protéiques est évalué un peu au-dessous de sa valeur réelle.

I. 1^{gr},0770 de tourteau traité par l'acide sulfurique ont laissé, après le traitement par la soude, un résidu pesant 0,1978.

II. 0^{gr},6552 de même matière ont laissé un résidu pesant 0,1255.

La différence 0,8792 que donne la première expérience, correspond à 0,4349 de composés protéiques, et à 0,4443 de corps gras.

La différence 0,5297 de la seconde correspond à 0,2594 de composés protéiques, et à 0,2703 de corps gras. Le tourteau, après avoir été lavé avec l'acide sulfurique,

contient donc, en corps gras, et pour 100 de son poids :

I.	II.	Moyenne.
41,2535	41,2545	41,2540

et, en composés protéiques :

I.	II.	Moyenne.
40,3807	39,5910	39,9858

Le résidu de ces deux opérations était du ligneux pur, bien blanc, et doué d'un aspect satiné tout particulier.

I. $1^{gr},0770$ de tourteau ont donné 0,1978 de ligneux.

II. $0^{gr},6552$ de même matière ont donné 0,1255 de ligneux.

En sorte que 100 parties de tourteau lavé à l'acide sulfurique et à la soude contenaient en

	I.	II.	Moyenne.
Ligneux.	18,3658	19,1545	18,7602

L'analyse immédiate permet donc d'établir la composition de la graine de pavot blanc de la manière suivante, abstraction faite de l'eau hygrométrique qui s'élevait, au moment de l'analyse, à 3,0292 pour 100 :

Huile grasse déterminée directement..........	45,1166
Huile grasse extraite par l'éther et contenant des matières colorantes et odorantes...........	9,4979
Substances volatiles.......................	3,5450
Composés pectiques.......................	23,2636
Composés protéiques.......................	12,6448
Ligneux...........................	5,9321
	100,0000

Analyse médiate.

Pour doser l'eau hygrométrique des graines brutes, nous les avons desséchées à 100 degrés centigrades dans un courant d'acide carbonique sec, et déterminé l'eau par différence.

I. $7^{gr},9416$ de graines brutes ont donné 7,3963 de graines sèches.

II. 5^{gr},3980 de graines brutes ont donné 5,0273 de graines sèches.

Cent parties de graines contiennent donc :

	I.	II.	Moyenne.
Eau......	6,8563	6,8673	6,8618

L'analyse en grand des graines n'y avait indiqué que 3,0292 d'eau pour 100, environ la moitié moins que la détermination directe. Les pesées ayant été faites avec grand soin, il est impossible de leur attribuer cette différence, qui paraît venir plutôt de la grande facilité avec laquelle les graines de pavot prennent ou abandonnent leur eau hygrométrique extérieure; c'est à un tel degré, que 4^{gr},1709 de graines sèches, qu'on avait laissées au contact de l'air du laboratoire, sous une cloche, mais par un jour humide, pesaient, au bout de six heures, 4^{gr},3246. Elles avaient donc absorbé, dans ce court espace de temps, 0^{gr},1537 d'eau; soit 3,6850 pour 100 de leur poids initial. Ce qui rend cette supposition fort probable, c'est que les graines exprimées avaient été conservées dans un grenier fort sec jusqu'en février où on les pesa par un jour de grande gelée; tandis que les graines analysées étaient restées pendant plusieurs semaines exposées, dans un vase mal clos, au contact de l'air d'un des cabinets de notre laboratoire. Il est possible que ces deux dosages expriment la quantité d'eau, la plus et la moins grande, que les graines nouvelles de pavot retiennent hygrométriquement. Cette eau ne se trouve pas tout entière à leur surface; car les graines, après avoir brusquement perdu, au bout d'une heure à peu près, la moitié de leur eau, n'ont abandonné le reste qu'après une dessiccation prolongée, sans aucune interruption, pendant deux semaines.

Toutes les analyses qui suivent ont été faites sur des produits desséchés à 100 degrés centigrades dans un courant d'acide carbonique sec, et au moyen du chromate plombique.

I. $0^{gr},2414$ de graines ont donné 0,5505 d'acide carbonique et 0,1989 d'eau.

II. $0^{gr},2779$ de graines ont donné 0,6349 d'acide carbonique et 0,2318 d'eau.

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone......	62,1790	62,2886	62,2338
Hydrogène....	9,1549	9,2479	9,2014
Perte	28,6661	28,4635	28,5648
	100,0000	100,0000	100,0000

Le dosage du nitrogène contenu dans les graines a été fait par le procédé de Will et Vanentrapp :

I. $0^{gr},4047$ de graines ont donné 0,1020 de platine.

II. $0^{gr},3998$ de graines ont donné 0,1020 de platine.

Faisant en centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Nitrogène......	3,5829	3,6010	3,5924

Combustion du tourteau brut.

I. $0^{gr},6145$ de tourteau ont donné 1,0728 d'acide carbonique et 0,3672 d'eau.

II. $0^{gr},4509$ de même matière ont donné 0,7905 d'acide carbonique et 0,3120 d'eau.

III. $0^{gr},3931$ de même matière ont donné 0,6894 d'acide carbonique et 0,2378 d'eau.

Soit, en centièmes:

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone......	47,5997	47,8155	47,8250	47,7468
Hydrogène....	6,6395	6,9195	6,7158	6,7582
Perte	45,7608	45,2650	45,4592	45,4950
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

I. $0^{gr},7751$ de tourteau brut ont donné 0,3224 de platine.

II. $0^{gr},6826$ de même matière ont donné 0,2902 de platine.

Correspondant, en centièmes, à

	I.	II.	Moyenne.
Nitrogène....	5,9089	6,0357	5,9723

Combustion du tourteau purifié par l'éther.

I. 0^{gr},2399 de tourteau ont donné 0,3718 d'acide carbonique et 0,1301 d'eau.

II. 0^{gr},2072 de même matière ont donné 0,3212 d'acide carbonique et 0,1137 d'eau.

Soit, en eentièmes,

	I.	II.	Moyenne.
Carbone......	42,2676	42,2780	42,2728
Hydrogène....	6,0025	6,0811	6,0418
Perte........	51,7299	51,6409	51,6854
	100,0000	100,0000	100,0000

I. 0^{gr},3682 de tourteau purifié par l'éther ont donné 0,2015 de platine.

II. 0^{gr},2925 de même matière ont donné 0,1553 de platine.

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Nitrogène...	7,7675	7,5213	7,6444

Combustion de l'huile de pavot.

Au sortir de la presse, l'huile a été filtrée à l'abri du contact de l'air, sur du papier joseph, et conservée dans des flacons hermétiquement fermés. Elle était jaune, très-claire, presque inodore, peu visqueuse, et douée d'une faible saveur âcre analogue à celle de l'huile de noix. Elle se saponifie avec la plus grande facilité, tant par les alcalis que par l'acide sulfurique, et donnant, avec la soude, un savon dur, dont la blancheur et l'extrême onctuosité surpassent celles des plus beaux savons d'huile d'olive. Comme ce savon, quelque alcalin qu'il soit, ne s'altère pas au contact de l'air, nous en concluons que l'acide oléique

siccatif de l'huile de pavot est autre que celui de l'huile de lin.

Afin d'être assuré que l'huile employée ne retenait pas la moindre trace d'eau, nous en avons exposé $10^{gr},9919$ à l'action d'un courant d'acide carbonique sec, et chauffé à 100 degrés centigrades. Au bout de deux heures, l'huile n'avait point perdu d'eau, et son poids avait augmenté de $0^{gr},0193$, provenant d'une absorption d'oxygène qui a eu lieu pendant qu'on introduisait l'huile dans l'appareil dessiccateur, et qu'on l'en sortait après l'opération. Ce fait prouve que les peintres ont bien raison lorsqu'ils affirment que l'huile de pavot est beaucoup plus siccative que celle de lin. Cette huile est parfaitement neutre, et ne contient pas d'ammoniaque.

I. $0^{gr},3547$ d'huile ont donné 0,9982 d'acide carbonique et 0,3673 d'eau.

II. $0^{gr},2836$ de même matière ont donné 0,7971 d'acide carbonique et 0,2978 d'eau.

III. $0^{gr},2466$ de même matière ont donné 0,6920 d'acide carbonique et 0,2615 d'eau.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone.....	76,7409	76,6220	76,5207	76,6279
Hydrogène...	11,5027	11,6362	11,7599	11,6329
Oxygène	11,7564	11,7418	11,7194	11,7392
	100,0000	100,0000	100,0000	10,0000

Afin de donner à toutes les analyses qui précèdent une perfection aussi grande que possible, on a tenté de doser l'oxygène de la substance organique, à l'aide du chromate barytique, qui, analysé avant et après la combustion, devait avoir perdu la quantité d'oxygène nécessaire pour la transformation totale de la matière organisée en gaz. La combustion s'effectue aussi facilement avec le chromate barytique qu'avec le chromate plombique : elle est tout aussi

complète. On obtient la totalité de l'eau, mais jamais plus des trois quarts de l'acide carbonique. Le chromate barytique doit donc être rejeté des laboratoires pour les combustions, mais non pas des salles des cours, où il deviendra très-utile en permettant de démontrer à l'œil le transport de l'oxygène de l'acide chromique sur la substance à brûler, parce qu'on voit alors le chromate barytique passer du jaune-serin au vert foncé, à mesure qu'il abandonne son oxygène. Comme la teinte de la plupart des chromates, celle du chromate barytique se fonce beaucoup lorsqu'on le chauffe, elle devient même d'un orange foncé extrêmement vif, et reprend sa couleur primitive en se refroidissant. Pour faire ces combustions, nous avons analysé le chromate barytique, et, comme son dosage nécessitait une exactitude minutieuse, nous avons cru devoir vérifier l'équivalent du chrome et celui du barium, en nous servant, dans ce but, des chromates barytique et mercurique, du chromate et du nitrate barytique. Après avoir analysé ces quatre composés plusieurs fois et par plusieurs méthodes différentes, nous avons obtenu, dans une moyenne de quarante dosages, exactement les équivalents de Berzélius, ainsi qu'il était facile de le prévoir.

Contrôle de l'analyse immédiate des graines de pavot, par la détermination des cendres.

I. 3gr,1379 de graines de pavot blanc, non desséchées et normales, ont donné 0,1697 de cendres d'un blanc légèrement gris.

II. 2gr,1838 de graines ont donné 0,1173 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Cendres.....	5,4080	5,3714	5,3897

Dosage des cendres des graines sèches.

I. 1gr,4544 de graines de pavot sèches ont donné 0,0988 de cendres.

II. 2gr,6307 de graines ont donné 0,1896 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Cendres...	6,7931	7,2072	7,0002

D'après cette donnée, les graines brutes doivent contenir 29 pour 100 d'eau, tandis que l'expérience directe y en a fait reconnaître un peu moins du quart de cette quantité. Le contrôle ne peut point être pris ici en considération, parce que la plus légère erreur faite dans le dosage des cendres en entraîne inévitablement une énorme sur le poids de l'eau.

I. 4^{gr},1454 de tourteau brut et humide ont laissé 0,3567 de cendres.

II. 10^{gr},8260 de même matière ont laissé 0,9435 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Cendres...	8,6047	8,7151	8,6599

I. 2^{gr},7661 de tourteau sec ont donné 0,2967 de cendres.

II. 3^{gr},8527 de même matière ont laissé 0,4025 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Cendres...	10,7263	10,4472	10,58675

Ces données élèvent à 22 pour 100 le poids de l'eau contenue dans le tourteau brut, que l'expérience fixe à 16 pour 100 ; elles élèvent aussi à 51 pour 100 le poids de l'huile extraite directement des graines de pavot, que l'expérience fixe à 45 pour 100.

I. 1^{gr},5305 de tourteau épuisé par l'éther et desséché ont laissé 0,1952 de cendres.

II. 0^{gr},9581 de même matière ont laissé 0,1308 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Cendres...	12,7540	13,6521	13,2031

Ces analyses fixent à 24 pour 100 le poids des matières

solubles dans l'éther, retenues dans le tourteau, tandis que l'expérience directe n'en a fait trouver que 13.

I. 1gr,1222 de tourteau brut et sec broyé avec environ cinquante fois son volume d'eau à 15 degrés centigrades, et laissé en contact avec elle pendant vingt-quatre heures, puis lavé à extinction, ont laissé 0,0975 de cendres.

II. 1gr,5176 de tourteau lavé ont laissé 0,1356 de cendres.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne
Cendres..	8,6883	18,9351	8,8117

Ces nombres, plus bas de 1,7750 que ceux qu'on a obtenus dans la détermination des cendres du tourteau brut et sec, non lavé, ne permettent donc pas de contrôler la quantité d'albumine et de caséine que le tourteau cède à l'eau, puisqu'ils la fixent à 20 pour 100, tandis qu'elle est deux fois plus forte, ce qui vient sans doute de ce que ces principes sont retenus avec force par l'acide pectique, ou la bassorine de la graine.

L'albumine et la caséine des graines de pavot contiennent donc des substances minérales qui se dissolvent avec elles dans l'eau; reste à savoir si elles leur sont unies chimiquement, ou bien si elles se dissolvent isolément.

I. 0gr,1978 de ligneux provenant du traitement du tourteau par l'acide sulfurique et la soude ont laissé 0,0080 de cendres.

II. 0gr,1255 de même matière a laissé 0,0048 de cendres.

En centièmes :

	I.	II	Moyenne.
Cendres..	4,0445	3,8255	3,9350

Ces cendres, d'une blancheur parfaite, sont formées d'acide silicique et de sulfate calcique; ce dernier, produit sans doute par l'acide sulfurique avec lequel on a traité le tourteau.

Les différentes analyses qu'on vient de passer en revue prouvent, ce nous semble, que le dosage des cendres ne peut point être appliqué au contrôle des analyses, lorsqu'on détermine leur poids au contact de l'air; il est possible

qu'on puisse l'y employer en opérant la carbonisation par la méthode si parfaite, mais aussi si difficile, qui a été découverte, il y a peu de temps, par M. E. Mitscherlich.

Nous n'avons rien pu découvrir sur le mode de distribution des principes minéraux dans l'intérieur de la graine; aussi les reporterons-nous en totalité sur chacun des divers principes du tourteau, puisque, à coup sûr, l'huile n'en renferme pas.

Analyse des cendres.

Les cendres employées ont été obtenues par la combustion du tourteau des graines de pavot blanc; elles étaient d'un blanc grisâtre, provenant d'un peu de charbon. Elles ne contiennent pas de fer, non plus que de manganèse, d'aluminium et de chlore.

I. $2^{gr},3789$ de cendres ont donné 0,1238 d'acide silicique, 1,1899 de carbonate calcique, 0,2933 de pyrophosphate magnésique et 1,5595 de phosphate ferrique.

II. $2^{gr},7654$ de cendres ont donné 0,1342 d'acide silicique, 1,3903 de carbonate calcique, 0,3138 de pyrophosphate magnésique et 1,8421 de phosphate ferrique.

III. $1^{gr},6497$ de cendres ont donné 0,0737 d'acide silicique et 0,0957 de sulfate barytique.

IV. $2^{gr},8839$ de cendres ont donné 0,3801 de chlorures alcalins et 0,0875 de platine et chlorure potassique.

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Moy.
Acide silicique......	5,20	4,85	4,46	»	4,84
Acide sulfurique.....	»	»	1,99	»	1,99
Acide phosphorique..	37,51	38,11	»	»	37,81
Oxyde magnésique...	4,51	4,15	»	»	4,33
Oxyde calcique......	28,00	28,15	»	»	28,08
Oxyde sodique.....	»	»	»	4,47	4,47
Oxyde potassique....	»	»	»	0,82	0,82
Acide carbonique dosé par différence....	»	»	»	»	17,66
					100,00

Contrôle des résultats de l'analyse immédiate par ceux de la combustion.

En admettant pour l'huile de pavot la composition indiquée plus haut; pour la protéine, la composition :

Carbone........	55,88
Hydrogène......	6,84
Nitrogène.......	16,34
Oxygène........	20,94
	100,00

pour le ligneux, et pour la bassorine, ou acide pectique, la composition :

Carbone........	44,78
Hydrogène......	5,21
Oxygène........	50,01
	100,00

on calcule que la graine de pavot est formée, après la répartition des 7,0002 de cendres, sur les composés pectiques et protéiques des graines, de la manière suivante :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone....	61,3382	62,2338
Hydrogène...	8,7507	9,2014
Nitrogène....	1,7205	3,5924
Oxygène.....	21,1904	17,9722
Cendres.....	7,0002	7,0002
	100,0000	100,0000

Les nombres calculés s'accordent sensiblement avec ceux qui ont été trouvés pour toutes les parties constituantes, sauf pour le nitrogène, que le calcul indique être juste la moitié plus faible que celui qui a été obtenu par le dosage direct. Cette différence ne peut provenir que de la présence du nitrogène, à l'état d'amidogène ou d'ammoniaque dans la graine, où elle pourrait bien se trouver en combinaison

avec les acides pectique et protéique, ainsi qu'avec l'acide phosphorique.

Nous ne doutons point de la présence de l'ammoniaque dans les graines de pavot, parce qu'il s'en dégage une quantité sensible lorsqu'on les broie avec de la soude caustique.

Le carbone calculé est un peu au-dessous de celui qui a été trouvé, parce que, ne connaissant pas la composition des substances volatiles contenues dans la graine, nous leur avons assigné celle de l'huile grasse, qui est fortement hydrogénée et un peu oxydée, comme l'indique sa formule empirique $C^9 H^8 O$, tandis que ce pourrait bien être des hydrogènes carbonés très-riches en carbone. De toutes ces considérations, il résulte que la composition assignée plus haut à la graine de pavot est exacte.

Le tourteau brut et sec est composé de :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone.....	49,81	47,74
Hydrogène...	6,51	6,76
Nitrogène....	3,24	5,97
Oxygène.....	29,85	28,94
Cendres.....	10,59	10,59
	100,00	100,00

Ici, les différences entre les nombres calculés et trouvés sont encore aussi grandes que dans la synthèse précédente.

Le tourteau desséché, après avoir été traité par l'éther, est composé de :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone......	41,78	42,27
Hydrogène....	4,95	6,04
Nitrogène.....	4,29	7,64
Oxygène......	35,78	30,85
Cendres......	13,20	13,20
	100,00	100,00

Ces nombres confirment, de la manière la plus complète,

la présence de l'ammoniaque libre, ou d'un de ses dérivés, dans les graines de pavot, en démontrant qu'à mesure que le tourteau se dépouille de corps gras et d'huile essentielle, la perte augmente sur le nitrogène et sur l'hydrogène, qui doivent s'être trouvés réunis sous une autre forme que celle de protéine, puisque les données de la synthèse restent, pour ces corps, au-dessous de celles de l'analyse, et au-dessus pour l'oxygène.

Il est bien intéressant de savoir que le nitrogène peut exister dans les graines, en quantité appréciable, sous une autre forme que celle de combinaison organique, parce que, si ce fait est applicable à toutes les autres matières organiques nitrogénées, on ne pourra plus, naturellement, juger de leur valeur nutritive d'après leur richesse en nitrogène, puisqu'une portion de ce principe peut s'y rencontrer sous forme de nitrure plus ou moins hydrogéné, non assimilable, et déplaçable par les bases. Reste à savoir maintenant si, dans les graines de pavot et peut-être aussi dans tous les composés où on les rencontre, la pectine et la protéine, ou, ce qui revient au même, car les caractères acides sont les mêmes pour toutes les deux, les acides pectique et protéique existent sous la forme de sels ammoniacaux, ou sous celle de composés ami- ou imidurés, qui se décomposent au contact des alcalis, en sels alcalins solubles, et ammoniaque qui se dégage.

LETTRE

De M. FILHOL à M. DUMAS sur les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées.

Toulouse, 1er octobre 1849.

Je prends la liberté de vous adresser ces quelques lignes pour vous communiquer les résultats d'une série de recherches que j'ai entreprises, depuis quelque temps, sur les

eaux sulfureuses thermales des Pyrénées, et solliciter vos bienveillants conseils pour mener ce travail à bonne fin.

Chargé officiellement, par le conseil municipal de Bagnères-de-Luchon, de faire l'analyse de toutes les sources d'eaux minérales que possède cette commune, je me suis rendu sur les lieux où j'ai déjà passé quelque temps; des essais multipliés que j'ai faits auprès des sources m'ont bientôt conduit à penser qu'il fallait, pour obtenir des résultats exacts, modifier sur plusieurs points la marche suivie jusqu'à ce jour pour analyser ces eaux. Pour ne pas abuser de vos moments, je ne citerai, parmi les faits que j'ai observés, que les plus saillants. J'ai vu, comme tous ceux qui ont étudié les eaux sulfureuses thermales, qu'elles éprouvaient une altération si rapide au contact de l'air, qu'un parcours de quelques mètres suffisait pour en changer notablement la composition. Elles prennent une couleur jaune-verdâtre; leur degré au sulfhydromètre baisse promptement, et cependant l'analyse, même la plus délicate, ne décèle pas dans l'eau ainsi altérée une quantité de sulfite, d'hyposulfite ou de sulfate de soude en rapport avec la proportion de sulfure dont le sulfhydromètre indique la destruction. J'ai pensé que l'altération du principe sulfureux devait consister surtout dans la formation d'un polysulfure de sodium provenant d'une combustion inégale des deux éléments du sulfure dont le sodium serait brûlé plus rapidement que le soufre; cette manière de voir avait été adoptée, il y a déjà longtemps, par M. Fontan, qui s'en était servi pour expliquer le phénomène du blanchiment des eaux de Luchon. Les faits suivants me semblent en démontrer l'exactitude de la manière la plus évidente.

Si l'on verse dans l'eau sulfureuse, prise au Griffon, une quantité d'hypochlorite de soude plus que suffisante pour brûler les deux éléments du sulfure, il se précipite du soufre : le sodium brûle donc plus facilement que le soufre. Si l'on ajoute à de l'eau sulfureuse (prise au Griffon) de la

teinture d'iode, on remarque que les premières gouttes n'y produisent aucun précipité de soufre. Je me suis assuré, par de nombreux essais, qu'on peut, sans troubler l'eau, la mêler avec le tiers de la quantité d'iode qui eût été nécessaire pour en précipiter tout le soufre; l'eau, ainsi additionnée d'iode, possède la teinte vert-jaunâtre de celle qui a été altérée par l'air, et blanchit comme elle au bout de peu de temps. L'action de l'iode détermine donc tout d'abord la formation d'un polysulfure, qui est décomposé lui-même par une plus grande quantité de ce métalloïde. Le polysulfure qui paraît se produire dans cette circonstance, est un nouveau sulfure correspondant au peroxyde de sodium. En effet, $3SNa + I = INa + S^3Na^2$. Je me propose de tâcher d'isoler ce nouveau sulfure.

L'eau qui arrive au robinet des baignoires contenant un polysulfure de sodium, ne peut plus être analysée à l'aide du sulfhydromètre; car la proportion d'iode qui est nécessaire pour déplacer le soufre de 1 équivalent de monosulfure de sodium, est exactement la même que celle qu'il faut pour précipiter le soufre de 1 équivalent de bisulfure, puisque, dans les deux cas, il n'y a que 1 équivalent de sodium qui exige 1 équivalent d'iode; on ne peut pas admettre que, dans le cas de l'analyse d'un bisulfure par cette méthode, il se produirait un biodure de sodium, ce qui conserverait à l'analyse toute son exactitude, puisque le composé, que quelques chimistes considèrent comme un biodure de sodium, réagit sur l'amidon comme le ferait l'iode libre, et rend impossible la détermination exacte du soufre par le sulfhydromètre; il faut donc, dans ce cas, revenir à l'ancien mode de détermination du soufre.

J'ai eu recours, pour déterminer exactement la proportion du soufre dans ces eaux, à un procédé nouveau qui permettra de contrôler, à Paris ou ailleurs, les résultats de l'analyse faite sur les lieux : voici en quoi il consiste. Après avoir dosé, par la méthode ordinaire, la quantité d'acide

sulfurique contenue à l'état de sulfate dans l'eau à analyser, je prends une nouvelle quantité d'eau que je désulfure sur les lieux à l'aide du sulfate de plomb pur, le sulfure de sodium produit ainsi du sulfure de plomb qui se précipite, et du sulfate de soude dans lequel le soufre de l'acide sulfurique est exactement l'équivalent de celui que contenait le sulfure de sodium. Après ce traitement, l'eau est devenue assez inaltérable pour qu'on puisse l'analyser ailleurs qu'auprès de la source. Le soufre y est dosé à l'état de sulfate de baryte : la désulfuration par le sulfate de plomb se fait d'une manière rapide et complète.

J'ai aussi déterminé, par un procédé nouveau dont la description serait trop longue pour être donnée ici, l'état de la soude dans ces eaux, et je me suis assuré qu'elles contenaient en même temps du silicate et du carbonate de cette base, mais la proportion de carbonate y est bien inférieure à celle qu'avait indiquée Anglada.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1849.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	745,95	+16,5		746,23	+17,7		745,71	+19,0		748,76	+14,2		+19,1	+13,7	Couvert......	S. O.
2	751,08	+17,0		751,06	+18,1		750,61	+18,2		752,04	+15,1		+18,9	+11,7	Quelques éclaircies...	O. S. O.
3	749,88	+17,8		749,98	+19,1		748,95	+18,5		747,41	+15,7		+20,0	+12,8	Couvert............	S. O. fort.
4	741,35	+16,8		741,14	+18,0		742,88	+17,8		744,67	+14,0		+18,8	+14,6	Quelques éclaircies..	S. O. violent.
5	753,88	+11,1		754,45	+13,5		754,51	+13,2		755,10	+ 7,4		+14,1	+ 8,3	Nuageux.......	O. S. O.
6	754,20	+11,6		753,70	+15,3		753,01	+14,6		751,25	+11,1		+16,2	+ 7,6	Couvert.............	S. S. O.
7	743,41	+13,5		741,26	+14,9		738,49	+15,4		739,59	+13,0		+15,8	+10,8	Pluie continuelle.....	S. O
8	744,00	+11,7		745,44	+13,2		747,90	+13,2		753,44	+10,8		+14,6	+11,3	Couvert.............	O. S. O.
9	757,82	+ 9,4		757,40	+11,7		756,42	+12,7		755,88	+ 8,3		+13,2	+ 6,8	Nuageux.......... ...	E.
10	752,52	+ 8,0		751,80	+10,5		749,71	+11,2		746,63	+ 8,1		+11,7	+ 5,1	Couvert.............	N. N. O.
11	739,85	+ 6,4		739,14	+ 6,9		739,01	+ 7,7		739,34	+ 7,2		+ 7,7	+ 6,1	Pluie...	N.
12	740,54	+ 8,2		740,84	+ 8,6		741,01	+ 8,0		742,25	+ 7,1		+ 8,7	+ 7,0	Couvert.............	O.
13	745,01	+ 7,3		745,73	+ 8,6		746,63	+ 9,7		749,37	+ 8,1		+ 9,7	+ 6,9	Couvert.	N. O.
14	751,64	+ 8,0		752,33	+ 8,7		752,30	+ 8,1		753,18	+ 8,2		+ 8,8	+ 7,1	Couvert..............	E.
15	754,64	+ 8,5		755,28	+ 8,8		755,68	+ 9,4		757,23	+ 8,4		+ 9,6	+ 7,3	Couvert........... ..	N. E.
16	758,65	+ 7,6		758,38	+ 9,0		758,16	+10,2		738,12	+ 9,3		+10,7	+ 6,8	Couvert..	S. E.
17	759,53	+13,8		759,53	+15,6		759,00	+16,8		751,67	+12,1		+16,9	+ 7,7	Quelques nuages......	S.
18	764,95	+11,9		764,67	+16,4		763,86	+18,4		763,80	+13,4		+18,5	+ 6,8	Beau...............	S.
19	761,09	+12,0		759,82	+16,8		758,28	+17,8		757,54	+13,0		+17,8	+ 8,0	Nuageux............	S. S. O.
20	757,27	+12,9		756,95	+18,8		756,23	+19,2		755,29	+14,5		+19,8	+ 9,9	Voilé..............	E.
21	755,00	+14,0		755,36	+16,0		755,69	+17,0		759,03	+12,0		+17,5	+11,9	Couvert.	O.
22	761,89	+12,4		762,13	+16,1		762,05	+16,3		762,54	+13,4		+16,7	+ 8,6	Nuageux............	S.
23	764,27	+16,3		763,80	+17,2		763,33	+16,5		763,66	+14,0		+18,5	+12,7	Nuageux............	S.
24	764,26	+10,8		764,21	+13,5		763,44	+14,0		763,89	+12,0		+14,6	+ 9,0	Couvert............	S.
25	761,77	+11,6		761,12	+13,6		759,91	+15,7		759,24	+13,6		+15,8	+10,4	Couvert.	S.
26	757,33	+14,4		756,18	+16,9		755,01	+14,1		756,70	+11,3		+17,8	+12,9	Nuageux.....	S. O.
27	759,58	+12,0		759,21	+13,6		759,20	+15,6		761,75	+15,4		+15,7	+10,7	Couvert..........	S. O.
28	766,10	+15,2		767,01	+15,9		767,08	+15,6		769,22	+14,7		+16,4	+14,7	Couvert....	N. O.
29	773,12	+12,0		772,80	+14,1		772,25	+13,8		771,80	+ 8,6		+15,6	+11,7	Nuageux....	N. E.
30	767,27	+ 6,8		764 94	+11,4		762,41	+14,1		759,37	+ 7,6		+14,4	+ 5,5	Beau..............	N. E.
31	752,95	+ 6,5		751,32	+ 9,0		749,61	+10,3		748,07	+ 3,9		+10,4	+ 2,2	Nuageux....	S. E.
1	749,41	+13,3		749,20	+15,2		748,82	+15,4		749,48	+11,8		+16,2	+10,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,32	+ 9,7		753,27	+11,8		753,02	+12,5		752,78	+10,1		+12,8	+ 7,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,728
3	762,14	+12,0		761,64	+14,3		760,91	+14,8		761,39	+11,5		+15,8	+10,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,672
	755,19	+11,7		754,93	+13,8		754,46	+14,3		754,77	+11,1		+15,0	+ 9,2	... Moyenne du mois......	+ 12°,1

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXVII. (3me Série.)

Pages.

PLANCHES.

Pl. I. — Propagation de l'électricité dans les corps solides isolants. — Théorie de l'archet.

Pl. II. — Recherches sur la chaleur latente de fusion. — Mémoire sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-SEPTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.